



**Retención *in situ* de elementos tóxicos en  
suelos ácidos mediante la adición de  
subproductos industriales**

**TESIS DOCTORAL**

**M<sup>a</sup> Paz Rodríguez Jordá**

**Madrid, 2009**



**Retención *in situ* de elementos tóxicos  
en suelos ácidos mediante la adición  
de subproductos industriales**

**TESIS DOCTORAL**

**M<sup>a</sup> Paz Rodríguez Jordá**

**Madrid, 2009**

**Directores**

**María Teresa García González**

**Fernando Garrido Colmenero**





## **AGRADECIMIENTOS**

Me gustaría expresar mi agradecimiento a todas las personas que han contribuido a la finalización de esta etapa de mi vida, haciendo que el esfuerzo haya merecido la pena.

En primer lugar me gustaría agradecer a mis directores de Tesis, la Dra. María Teresa García González y el Dr. Fernando Garrido Colmenero, porque sin ellos este trabajo no hubiera dado sus frutos. Además de contribuir a mi formación científica he aprendido de ellos que el esfuerzo y la dedicación diaria son la base de un trabajo bien hecho. Por vuestro apoyo incondicional, vuestra paciencia e ilusión y vuestros ánimos constantes, muchísimas gracias.

Al Profesor Felipe Macías Vázquez, por facilitarme la realización de una estancia en el Departamento de Edafología y Química Agrícola de la Universidad de Santiago de Compostela. Mencionar especialmente a Carmen Pérez Llaguno por el trabajo de laboratorio realizado, por su ayuda y su cercanía.

Gracias a Laura Barrios, Jefe del Servicio del Departamento de Estadística por su disponibilidad y ayuda esencial a lo largo de todo este periodo, en el tratamiento estadístico de los datos.

A mi tutora de Tesis, la Dra. Pilar Carral, Profesora Titular del Departamento de Geología y Geoquímica de la Universidad Autónoma de Madrid, por su gran amabilidad y colaboración en todo momento.

A mis compañeros del grupo de investigación del GeoMa, especialmente a mis compañeros de despacho, a los actuales y a los que ya son doctores. Gracias por dejarme aprender de vosotros, por hacerme sonreír cada día y por haber estado ahí siempre que os he necesitado. Agradecer a Javier por haber sido parte activa en la realización de este trabajo.

Y por último, y no por ello menos importante, me gustaría agradecer a todas las personas que han vivido conmigo la realización de esta etapa, apoyándome cuando el trabajo ocupó mi tiempo y esfuerzo. Gracias a todos los que me han animado en los momentos bajos y han compartido conmigo los momentos felices. A todos los que alguna vez quisieron ver terminada esta Tesis y ahora mismo la sostienen en sus manos, muchas gracias, de verdad.

Esta Tesis Doctoral ha sido desarrollada con la ayuda de una Beca Predoctoral I3P-CSIC asociada al proyecto del Plan Nacional AGL2005-07017-C03-03. Por último, se agradece a Fertiberia S.A., Azucarera Ebro S.A., Tioxide Europe S.A. y ENCE S.A. el suministro de los subproductos industriales utilizados.



**CONTENIDO**

I. INTRODUCCIÓN.....	1
1. Los metales como elementos contaminantes del suelo.....	2
2. El comportamiento de los metales en el suelo .....	4
3. Papel del suelo como filtro de elementos contaminantes.....	6
4. Utilización de enmiendas para reducir la concentración de los elementos tóxicos en el suelo.....	9
5. Principales impactos ambientales derivados de las actividades mineras y su remediación.....	10
6. El porqué de la elección del Pb, Zn, Ni, As y Se .....	13
7. Bibliografía .....	17
II. OBJETIVOS .....	27
III. LOS SUELOS Y LOS SUBPRODUCTOS INDUSTRIALES.....	29
1. Métodos de caracterización de los suelos y los subproductos industriales.....	30
1.1. Caracterización general de los suelos.....	30
1.1.1. Caracterización físico-química.....	30
1.1.2. Caracterización mineralógica.....	30
1.1.3. Observaciones por microscopía electrónica de barrido (SEM).....	31
1.2. Caracterización general de los subproductos .....	32
1.2.1. Determinación de la composición química.....	32
1.2.2. Caracterización mineralógica de los subproductos.....	32
1.2.3. Observaciones por microscopía electrónica de barrido (SEM).....	32
2. Los suelos .....	33
2.1. Descripción del escenario 1: Zona agrícola de Cañamero.....	33
2.1.1. Localización y características del medio natural.....	33
2.1.2. Características generales del suelo.....	36
2.2. Descripción del escenario 2: Mina de São Domingos.....	38
2.2.1. Localización y características del medio natural.....	38
2.2.2. Reseña histórica y descripción del complejo minero.....	40
2.2.3. Problemática ambiental asociada a la mina.....	43
2.2.4. Toma de muestras y caracterización de los sedimentos.....	47
2.2.4.1. Toma de muestras.....	47
2.2.4.2. Caracterización mineralógica.....	47
2.2.4.3. Observaciones por microscopía electrónica de barrido (SEM) .....	52

2.2.4.4. Caracterización físico-química.....	53
3. Los subproductos industriales.....	55
3.1. Fosfoyeso .....	55
3.2. Espuma de azucarería.....	55
3.3. Yeso rojo .....	56
3.4. Cenizas de combustión de biomasa.....	57
4. Bibliografía .....	62
IV. EVALUACIÓN DEL USO DE SUBPRODUCTOS INDUSTRIALES PARA LA REDUCCIÓN DE LA LIXIVIABILIDAD POTENCIAL DE Pb, Zn y Ni EN UN SUELO ÁCIDO.....	67
1. Resumen .....	68
2. Introducción.....	69
3. Materiales y métodos .....	70
3.1. Procedimiento de contaminación.....	70
3.2. Procedimiento de incubación.....	71
3.3. Experimentos de lixiviación .....	72
3.4. Observaciones por microscopía electrónica de barrido (SEM) .....	73
3.5. Análisis estadístico .....	73
4. Resultados y discusión .....	74
4.1. Efecto de los tratamientos en la lixiviabilidad de los metales.....	74
4.2. Identificación de los tratamientos más efectivos .....	77
4.3. Mecanismos de sorción inducidos de los metales después de los tratamientos EA <sub>2</sub> y (YR+CCB) <sub>2</sub> : Observaciones por SEM.....	80
5. Conclusiones.....	84
6. Bibliografía .....	85
V. EVALUACIÓN DEL USO DE SUBPRODUCTOS INDUSTRIALES PARA LA REDUCCIÓN DE LA LIXIVIABILIDAD POTENCIAL DE As y Se EN UN SUELO ÁCIDO.....	89
1. Resumen .....	90
2. Introducción.....	91
3. Materiales y métodos .....	92
3.1. Procedimiento de contaminación.....	92
3.2. Procedimiento de incubación.....	92
3.3. Experimentos de lixiviación .....	93
3.4. Observaciones por microscopía electrónica de barrido (SEM) .....	94

3.5. Análisis estadístico .....	94
4. Resultados y discusión .....	95
4.1. Efecto de los tratamientos en la lixiviabilidad de los metaloides .....	95
4.2. Identificación de los tratamientos más efectivos .....	97
4.3. Mecanismos de sorción de los metaloides después de la aplicación de los tratamientos CCB <sub>2</sub> y YR <sub>2</sub> : Observaciones por SEM .....	99
5. Conclusiones .....	104
6. Bibliografía .....	105

VI. EFECTO DE LA APLICACIÓN DE LOS SUBPRODUCTOS INDUSTRIALES  
PARA LA REDUCCIÓN DE LA LIXIVIABILIDAD POTENCIAL DE DETERMINADOS  
ELEMENTOS TÓXICOS EN UN SEDIMENTO DE LA MINA DE SÃO DOMINGOS  
(PORTUGAL).....109

1. Resumen .....	110
2. Introducción .....	111
3. Selección de los tratamientos más efectivos para los elementos Pb, Zn, Ni y As .....	112
4. Evaluación de la aplicación de los tratamientos seleccionados para la reducción de la lixiviabilidad de Pb, Cu, Zn, Mn y As .....	117
4.1. Materiales y métodos .....	117
4.1.1. Experimentos de incubación y lixiviación .....	117
4.1.2. Estudio de los lixiviados .....	118
4.1.3. Estudio por difracción de rayos X .....	119
4.1.4. Análisis estadístico .....	119
4.2. Resultados .....	119
4.2.1. Evolución temporal del pH y la conductividad eléctrica (CE) en los lixiviados .....	119
4.2.2. Evolución temporal de las concentraciones de Fe, S y Ca .....	121
4.2.3. Evolución temporal de las concentraciones de Zn, Cu, Pb, Mn y As .....	125
4.2.4. Efecto de la aplicación de los subproductos en la formación de especies cristalinas .....	132
4.3. Discusión .....	134
4.3.1. Influencia del pH en la retención de los elementos tóxicos. Comportamiento del Fe, S y Ca .....	134
4.3.2. Tratamientos más efectivos para reducir la lixiviabilidad del conjunto de elementos tóxicos .....	137
4.3.3. Tratamientos más efectivos para reducir la lixiviabilidad de cada elemento tóxico .....	140
4.4. Conclusiones .....	142

5. Especiación de Pb, Cu, Zn, Mn y As en la fase sólida del sedimento enmendado con los subproductos .....	143
5.1. Materiales y Métodos.....	143
5.1.1. Procedimiento de extracción secuencial.....	143
5.1.2. Análisis estadístico.....	144
5.1.3. Estudio por difracción de rayos X de la fracción residual procedente de la aplicación del método BCR-SM&T.....	145
5.2. Resultados .....	145
5.2.1. Distribución de los elementos en las distintas fracciones.....	145
5.2.2. Composición mineralógica de la fracción residual.....	150
5.3. Discusión .....	152
5.3.1. Efecto de los tratamientos en la especiación de los elementos.....	152
5.4. Conclusiones .....	156
6. Bibliografía .....	157
VII. CONCLUSIONES.....	165

## I. INTRODUCCIÓN

---

1. LOS METALES COMO ELEMENTOS CONTAMINANTES DEL SUELO	2
2. EL COMPORTAMIENTO DE LOS METALES EN EL SUELO	4
3. PAPEL DEL SUELO COMO FILTRO DE ELEMENTOS CONTAMINANTES	6
4. UTILIZACIÓN DE ENMIENDAS PARA REDUCIR LA MOVILIDAD DE LOS ELEMENTOS TÓXICOS EN EL SUELO	7
5. PRINCIPALES IMPACTOS AMBIENTALES DERIVADOS DE LAS ACTIVIDADES MINERAS Y SU REMEDIACIÓN	10
6. EL PORQUÉ DE LA ELECCIÓN DEL Pb, Zn, Ni, As y Se	13
7. BIBLIOGRAFÍA	17

## 1. LOS METALES COMO ELEMENTOS CONTAMINANTES DEL SUELO

El contenido y la distribución de los metales en la corteza terrestre han sufrido cambios importantes en las últimas décadas (Adriano, 2001). El aumento de la población y el crecimiento de la actividad industrial han dado lugar a un incremento de la actividad extractiva de estos elementos y su uso en diferentes procesos productivos, que en último caso, está suponiendo su reincorporación en los ecosistemas terrestres y acuáticos en formas químicas y concentración que se alejan de lo natural. Esta incorporación masiva o continua rompe en ocasiones el equilibrio de los ciclos biogeoquímicos naturales y genera procesos de degradación medioambiental de distinta intensidad, que amenaza la conservación de nuestros recursos naturales y supone, cuando adquieren concentraciones excesivas, un riesgo para la salud.

El término *metal* se refiere a 70 elementos electropositivos de la Tabla Periódica que comparten algunas propiedades químicas, físicas y eléctricas tales como fuerza, maleabilidad y conducción de calor y electricidad. Los metales han sido clasificados tradicionalmente como ligeros, pesados, semi-metales (metaloideos), tóxicos o traza dependiendo de diversos criterios físicos y químicos, tales como densidad, peso, número atómico, grado de toxicidad y concentración en el medio (Roberts et al., 2005). Según Adriano (2001), por metal pesado se entiende todo metal o metaloide con densidad mayor de  $5,0 \text{ g cm}^{-3}$ , relacionado con una alta toxicidad y frecuentemente implicado en procesos de contaminación ambiental. Sin embargo, dentro de esta definición también se incluyen elementos esenciales para los seres vivos. A este grupo pertenecen los llamados micronutrientes, entre los que se encuentra el Fe, Cu, Zn, Mn y Mo, esenciales para el crecimiento de las plantas, o el As, Co, Cr, Ni, Se, Sn y V, fundamentales para la nutrición animal. En general, estos elementos reciben el nombre de elementos traza, ya que son requeridos en pequeñas cantidades, aunque un exceso de su concentración biodisponible en el suelo les convierte en tóxicos (Adriano et al., 2005).

El contenido de elementos tóxicos en los suelos debería ser únicamente función de la composición del material original y de los procesos edafogénicos que dan lugar al suelo (Adriano, 2001). Sin embargo, la actividad humana ha incrementado su contenido en cantidades considerables (García y Dorransoro, 2005), especialmente desde el inicio de la industrialización (Han et al., 2003). En condiciones naturales los metales suelen encontrarse en cantidades pequeñas, ya que como producto de las transformaciones geoquímicas son heredados de la roca madre, en donde se encuentran en concentraciones menores de 0,1% (Sparks, 2005). Estos elementos que pasan de la roca madre al suelo tras ser liberados por meteorización se denominan geogénicos. Sin embargo, este aporte geogénico al suelo es insignificante en relación con los metales



procedentes de actividades humanas directas o indirectas (Galán y Romero, 2008). Según estos autores, las principales fuentes antropogénicas de metales pesados en el suelo son:

- La explotación y extracción de metales.

Produce anualmente millones de toneladas de residuos, la mayoría con pirita y otros sulfuros, cuya oxidación libera grandes cantidades de metales pesados al ambiente y en particular a los suelos.

- Las actividades agrícolas.

Con la adición al suelo de fertilizantes inorgánicos, pesticidas, estiércol, enmiendas calizas y, sobre todo, lodos residuales de depuradoras.

- La generación de energía eléctrica.

La combustión del carbón es una de las principales fuentes de deposición de metales en el suelo. Por otra parte, las centrales térmicas que usan petróleo pueden ser fuentes de Pb, Ni y V.

- Las actividades industriales.

Las principales industrias contaminantes son las fábricas de hierro y acero, que emiten metales asociados a las menas de Fe y Ni. La fabricación de baterías produce cantidades considerables de Pb. Las industrias de productos químicos, fármacos, pigmentos y tintes, el curtido de pieles, etc. producen distintos tipos de contaminación. En general, las áreas altamente industrializadas presentan elevados contenidos de As, Cd, Cr, Hg, Fe, Ni, Pb y Zn.

- Los residuos domésticos.

Aproximadamente el 10% de estos materiales están compuestos por metales. El enterramiento de los mismos puede contaminar las aguas subterráneas, mientras que su incineración libera metales volátiles que contaminan la atmósfera y el suelo.

## 2. EL COMPORTAMIENTO DE LOS METALES EN EL SUELO

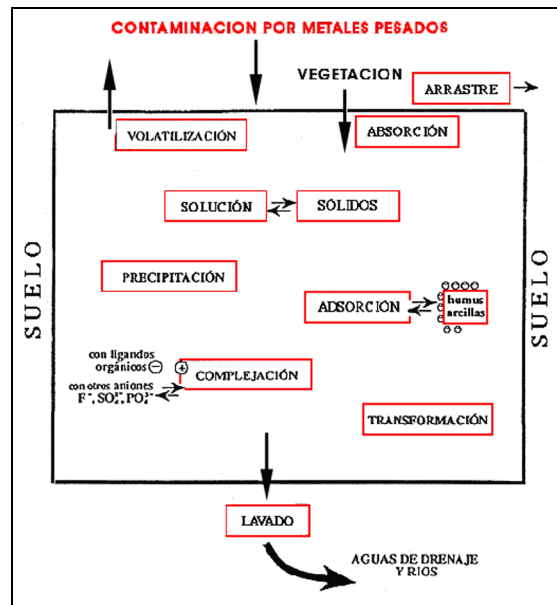
Los elementos tóxicos presentes en el suelo pueden encontrarse, de acuerdo con Shuman (1991), en siete formas distintas, en función de su origen, de las características del metal, de las propiedades edáficas y de las condiciones ambientales:

1. En la solución del suelo como metal libre, formando complejos o asociados a coloides móviles.
2. En las posiciones de intercambio de los constituyentes inorgánicos del suelo.
3. Adsorbidos específicamente en los constituyentes inorgánicos.
4. Asociados a la materia orgánica insoluble.
5. Precipitados en forma de carbonatos, fosfatos, hidróxidos, etc.
6. Presentes en la estructura de minerales secundarios.
7. Presentes en la estructura de minerales primarios.

Los contaminantes que han sido introducidos a través de las actividades humanas suelen encontrarse en las cinco primeras formas, mientras que los metales pesados de origen natural pueden presentarse en cualquiera de las formas mencionadas, en función de la formación y evolución del suelo.

En la retención de los metales en la matriz del suelo participan una serie de procesos biogeoquímicos de considerable complejidad y fuertemente interrelacionados con las propiedades químicas, físicas y biológicas del suelo. Estos procesos controlan la solubilidad, biodisponibilidad, movilidad y toxicidad de los metales (Sparks, 2005). Entre ellos destacan los siguientes:

1. Absorción por la planta.
2. Retención en la superficie de los minerales y la materia orgánica, también llamado complejación superficial.
3. Transporte a través del perfil del suelo, vía lixiviación o mediante el transporte asociado a los coloides.
4. Precipitación como una nueva fase en el suelo.
5. Difusión a través de los microporos presentes en la matriz del suelo.
6. Solubilización en la solución del suelo.
7. Interacciones con microorganismos a través de reacciones redox y de metilación.



**Figura I.1.** Procesos que controlan la movilidad y toxicidad de los metales pesados en los suelos.  
Fuente: (García y Dorronsoro, 2005)

Hay que destacar que la toxicidad de los elementos no está relacionada solamente con su concentración en el suelo sino, de una manera muy directa, con la especiación o forma química en la que se encuentran (Abollino et al., 2002). Así, mientras la determinación del contenido del elemento en el suelo es una medida importante para establecer el riesgo ambiental asociado a una zona contaminada, esta información no permite evaluar con rigor la biodisponibilidad, movilidad potencial y destino final del contaminante (D'Amore et al., 2005).

En los episodios contaminantes del suelo se libera, generalmente, un conjunto de elementos tóxicos en formas catiónicas o aniónicas. Esto tuvo lugar por ejemplo, en el accidente de la mina de Aznalcóllar (Sevilla, 1998) donde se produjo un vertido de lodos piríticos y aguas ácidas con elevadas cantidades de cationes (Zn, Pb, Cd, Co, Hg, Tl, Cu) y aniones (Se, As y Sb) tóxicos en disolución (Simón et al., 1999). La contaminación del suelo por sucesos como el mencionado anteriormente es muy difícil de controlar, debido al diferente comportamiento geoquímico de los elementos implicados.

### 3. PAPEL DEL SUELO COMO FILTRO DE ELEMENTOS CONTAMINANTES

En general, el suelo actúa como una barrera protectora de otros ecosistemas más sensibles, filtrando, descomponiendo, neutralizando o almacenando contaminantes y disminuyendo en gran parte su biodisponibilidad. Esta capacidad depuradora del suelo depende de su contenido en materia orgánica, carbonatos, oxi-hidróxidos de hierro y manganeso, del tipo y proporción de los minerales de la arcilla, de la capacidad de cambio catiónico del suelo, del pH y Eh, textura, permeabilidad y actividad microbiana. Sin embargo, el poder depurador de un suelo tiene un límite y cuando éste se supera para una o varias sustancias, el suelo alcanza la categoría de contaminado y se convierte en fuente de elementos tóxicos (Galán y Romero, 2008).

El poder amortiguador de un suelo representa la capacidad que tiene para controlar los efectos negativos de los contaminantes y volverlos inocuos o inactivos. Para los suelos agrícolas se ha definido la *Capacidad de Carga de Metales Pesados* (LCASHM: Load Capacity of Agricultural Soils for Heavy Metals) (Chen et al., 2001), que depende de las propiedades del suelo, el tipo e historia de la contaminación, de los organismos indicadores de la toxicidad y de otros parámetros ambientales.

Esta capacidad amortiguadora del suelo se produce mediante reacciones de neutralización, degradación biótica o abiótica, precipitación-disolución, oxidación-reducción, formación de complejos orgánicos o insolubilización. El suelo, a través de su poder de amortiguación filtra, almacena, degrada, neutraliza e inmoviliza sustancias orgánicas e inorgánicas tóxicas, impidiendo que alcancen las aguas subterráneas y el aire o que pasen a formar parte de la cadena alimentaria (Ortiz et al., 2007).

#### 4. UTILIZACIÓN DE ENMIENDAS PARA REDUCIR LA MOVILIDAD DE LOS ELEMENTOS TÓXICOS EN EL SUELO

En la actualidad existe un amplio abanico de tecnologías de recuperación de suelos contaminados, algunas de aplicación habitual y otras todavía en fase experimental (Ortiz et al., 2007). Según la forma en la que se apliquen las técnicas de recuperación de suelos se habla de tratamientos *in situ*, que actúan sobre los contaminantes en el lugar en el que se localizan, y tratamientos *ex situ* que requieren la excavación previa del suelo, ya sea en el mismo lugar (tratamiento *on-site*) o en instalaciones externas que requieren el transporte del suelo contaminado (tratamiento *off-site*). Muchas de estas técnicas *ex situ* están limitadas por motivos económicos y logísticos (Vansgronsveld y Cunningham, 1998), son invasivas y, en ocasiones, impiden la restauración del equilibrio natural del medio ambiente. Por ello, se ha considerado como una alternativa beneficiosa la retención *in situ* de metales pesados mediante la aplicación de distintas enmiendas al suelo. Estos tratamientos no producen una reducción real de la concentración de los elementos, sino que potencian los mecanismos naturales del suelo para la retención de metales y metaloides, controlando así su movilidad y biodisponibilidad y permitiendo que el suelo permanezca físicamente intacto. Se basan en la inmovilización química mediante la adición de diferentes productos al suelo contaminado, los cuales inducen la sorción o precipitación de los elementos tóxicos. Se reduce así la solubilidad de los elementos y se minimiza la posibilidad de que éstos contaminen las aguas subterráneas o que se incorporen a la cadena trófica, es decir, se reduce el riesgo de degradación del medio ambiente y la salud humana. Por estos motivos, en los últimos años la retención *in situ* de elementos tóxicos mediante la aplicación de distintas enmiendas al suelo está siendo objeto de un interés creciente.

El aprovechamiento de subproductos industriales como enmiendas ofrece una doble ventaja; por una parte, permite la recuperación de zonas contaminadas, aumentando la capacidad de retención de metales en suelos y sedimentos y por otra, supone la revalorización de dichos residuos que se transforman así en co-productos industriales (Lombi et al., 2002). También reduce el problema medioambiental y económico que generan a las industrias productoras, derivado de su acumulación o eliminación. Supone por ello una vía de utilización controlada de dichos residuos, los cuales adquieren por lo tanto un valor añadido.

Los productos que se han utilizado para la restauración *in situ* de suelos contaminados por metales y metaloides son muy variados. Tradicionalmente, se ha utilizado caliza o caliza dolomítica (Mench et al., 1994), que potencia las reacciones de

hidrólisis de los metales o la coprecipitación con el carbonato. Sin embargo, la baja solubilidad del carbonato cálcico hace que solo sea efectiva en horizontes superficiales.

Los fosfatos son uno de los agentes inmovilizantes de metales pesados más universales, debido a su tendencia para formar precipitados con los mismos. Se han empleado tanto ortofosfatos solubles como distintos minerales fosfatados de la familia de los apatitos (hidroxiapatito, cloroapatito), roca fosfórica, depósitos marinos de fosforita y fertilizantes fosfatados (Geebelen et al., 2003; Raicevic et al., 2006; Chen et al., 2006; Chrysochoou et al., 2007). Además de reducir la solubilidad de los metales, las enmiendas con compuestos fosfatados reducen eficazmente la fracción de metales fitotóxicos (Chlopecka y Adriano, 1996). También se han utilizado aluminosilicatos cristalinos (Cheng y Hseu, 2002), zeolitas (Oste et al., 2002; Castaldi et al., 2005) y mezclas de productos silicatados en distintas proporciones y con distinto grado de cristalinidad. Sin embargo, estos productos alteran la composición y características del suelo contaminado de forma irreversible.

Es conocida la capacidad de adsorción de metales pesados de otros constituyentes del suelo, tales como los oxi-hidróxidos de hierro, aluminio y manganeso (Adriano, 2001; Tack et al., 2006). Sin embargo, aún se desconoce en qué medida estos compuestos, algunos cristalinos y otros amorfos, pueden mitigar la biodisponibilidad de los metales que adsorben. Asimismo, se desconoce la estabilidad de estos compuestos a largo plazo, su resistencia a la degradación microbiana, al pH ácido o a cambios del potencial redox en el suelo (Mench et al., 1994a; Mench et al., 1994b).

Entre los subproductos industriales descritos en la bibliografía como enmendantes destaca la beringita, un aluminosilicato modificado producido en la combustión de residuos de la industria del carbón, que presenta un gran poder inmovilizante de elementos tóxicos, tales como Cd, Cu, Zn, Ni, As o Pb (Mench et al., 2006; Garau et al., 2007). Otro subproducto frecuentemente empleado es el barro rojo, un residuo de la industria de extracción del aluminio a partir de la bauxita, que ha sido utilizado en dosis elevadas para la retención de Cd, Pb y Zn en suelos contaminados (Gray et al., 2006; Garau et al., 2007), así como para la retención de As (Genc-Fuhrman et al., 2005). Sin embargo, su alta alcalinidad debe ser neutralizada con la aplicación de yeso para no impedir el crecimiento de las plantas. También han sido usados residuos de la industria del acero (Geebelen et al., 2002; Lombi et al., 2004) y subproductos ricos en ferrihidrita pobremente cristalizada, procedentes de la industria de la fabricación del pigmento de óxido de titanio (Chlopecka y Adriano, 1996; Berti y Cunningham, 1997), que resultaron ser más eficaces que la caliza y otros materiales, como la zeolita y el

hidroxiapatito, en la reducción de la biodisponibilidad de elementos tóxicos en suelos cultivados.

Los subproductos industriales ricos en yeso también han sido comúnmente empleados como enmiendas (García-González et al., 2005). Carbonell et al. (1999) utilizaron fosfoyeso, con una riqueza menor del 60% en sulfatos, en sedimentos aluviales en condiciones anóxicas, lo que produjo la precipitación de los elementos tóxicos como sulfuros insolubles y la consiguiente reducción de su concentración en la fase acuosa. Peacock y Rimmer (2000) estudiaron la eficacia de la aplicación conjunta de un residuo yesífero rico en óxidos de hierro (del orden del 40% en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) y fertilizantes, para atenuar las deficiencias de azufre en suelos agrícolas. Sin ser el objeto principal de su estudio, los autores observaron que este residuo podía tener un efecto beneficioso en la enmienda de suelos contaminados principalmente con plomo. Sin embargo, la aplicación continua de este tipo de residuos ricos en óxidos de hierro podría conducir a la acumulación de dichos compuestos en el suelo de forma irreversible.

Por otra parte, los residuos yesíferos han sido empleados también, tanto para la retención de cationes como Zn (Cesur y Balkaya, 2007), como para la reducción de la lixiviación de aniones como selenio (Mackowiak y Amacher, 2008) o arsénico (Arthur et al., 1993). Aguilar-Carrillo et al. (2006, 2007, 2009) estudiaron la utilización del fosfoyeso y la espuma de azucarería, para la retención conjunta de As, Cd y Tl en suelos ácidos. Illera et al. (2004) y Garrido et al. (2005) también emplearon subproductos yesíferos para reducir la lixiviación de Cd, Cu y Pb en suelos ácidos.

Otros subproductos industriales frecuentemente utilizados han sido las cenizas procedentes de la combustión del carbón, empleadas por Pérez-López et al. (2007a, 2007b) para reducir la lixiviación de Cu, Pb, Zn, As y Mn en suelos de la Faja Pirítica Ibérica, el cemento, utilizado para inmovilizar elementos como el As (Kundu y Gupta, 2006) y el Se (Moon et al., 2009), lodos de aguas residuales (Lombi et al., 2004; Su y Wong, 2004) y residuos orgánicos urbanos (Cao y Ma, 2004).

La efectividad de la aplicación de la mayoría de estos subproductos radica en la reducción de la movilidad y biodisponibilidad de los elementos contaminantes (Boisson et al., 1999; Geebelen et al., 2002), disminuyendo su toxicidad y favoreciendo el crecimiento vegetal y la actividad microbiana del suelo. Por otra parte, la aplicación de los subproductos puede producir cambios en el pH y otros parámetros del suelo, potenciando así su capacidad natural de retención de metales en los oxi-hidróxidos de Fe, Mn y Al, en los polímeros de Al o en los minerales de la arcilla. Además, los

subproductos pueden aportar distintos componentes que a su vez contribuyan a la retención de los metales.

Sin embargo, no se conocen por completo los mecanismos de secuestro de metales en suelos inducidos por la aplicación de estas enmiendas (Hamon et al., 2002; Adriano, 2001). Aunque los experimentos en campo indican la eficacia de estos tratamientos de inmovilización *in situ*, existen dudas sobre si estos mecanismos de recuperación son permanentes o reversibles en el tiempo. Si el tratamiento *in situ* induce su efecto a través de un cambio de pH, dando lugar a una mayor precipitación o adsorción, una reacidificación del suelo podría aumentar de nuevo la biodisponibilidad de los metales y su toxicidad (Hamon et al., 2002). En cambio, si las enmiendas promueven el secuestro de metales en formas no lábiles en el suelo, atrapados en las estructuras de las arcillas o complejados por enlaces covalentes, entonces la inmovilización de los metales puede ser mucho más duradera (Adriano et al., 2004). Por ello, los estudios del efecto del tiempo de residencia de las enmiendas en la inmovilización de los elementos tóxicos son muy necesarios (Eick et al., 2001; Arai y Sparks, 2002; Garrido et al., 2006), ya que dependiendo del mecanismo mediante el cual el subproducto produce la retención de los elementos, las variaciones temporales de los diferentes parámetros del suelo afectarán en mayor o menor grado a su inmovilización (Lombi et al., 2003). Aunque los métodos de especiación química pueden servir para estimar la estabilidad de los elementos tóxicos a largo plazo, es necesario plantear experimentos de campo que sirvan para analizar el efecto real del paso del tiempo. En este sentido, Chlopecka y Adriano (1996) observaron que transcurridos seis meses de la aplicación de caliza y un subproducto rico en Fe a un suelo contaminado por Zn, disminuía la eficacia de las enmiendas, sobre todo en el caso de la caliza, al aumentar la proporción de este metal en la forma cambiante con el paso del tiempo.

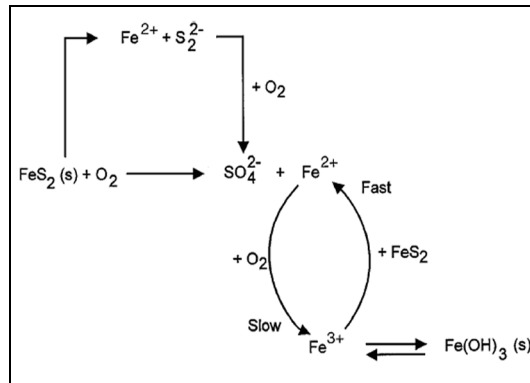
## **5. PRINCIPALES IMPACTOS AMBIENTALES DERIVADOS DE LAS ACTIVIDADES MINERAS Y SU REMEDIACIÓN**

La explotación de los recursos minerales ha constituido una de las actividades esenciales para el desarrollo de la humanidad, siendo también una de las principales fuentes de contaminación ambiental. Las zonas de extracción minera sufren un deterioro ambiental caracterizado por la degradación de los suelos, la contaminación de los recursos hídricos, la disminución de la biodiversidad e incluso la contaminación atmosférica (Álvarez Valero et al., 2008). El impacto ambiental más importante de las explotaciones metalúrgicas se deriva de la oxidación de la pirita y otros sulfuros metálicos. Como consecuencia de esta oxidación se generan lixiviados extremadamente



ácidos con elevadas concentraciones de sulfatos, metales y metaloides. Estos lixiviados se conocen con el nombre de *Drenaje Ácido de Mina* (DAM) y constituyen una de las primeras causas de degradación de los recursos hídricos a nivel mundial (Banks et al., 1997). Además, la liberación de contaminantes puede seguir existiendo décadas después de que la actividad extractiva de la mina haya finalizado (Demchak et al., 2004). Este problema es especialmente importante en áreas mineras como la Faja Pirítica Ibérica (al suroeste de España y Portugal), una de las mayores provincias metalogenéticas de sulfuros masivos del mundo (Olías et al., 2004). Los lixiviados con elementos potencialmente tóxicos son drenados por los cursos fluviales de la zona de extracción, causando en ellos una degradación total. En 1989 se estimó que a escala mundial existían aproximadamente 19.300 km de cursos fluviales y una superficie equivalente a 72.000 ha de superficies lacustres y reservas de agua, gravemente afectados por efluentes procedentes de explotaciones mineras (Johnson y Hallberg, 2005), aunque la extensión del impacto causado es muy difícil de evaluar. En relación al drenaje ácido existen informes sobre la mortandad de peces y crustáceos de ríos, afecciones de ganado y destrucción de cultivos y riberas, siempre asociados a una coloración ocre-amarillenta de los lechos de ríos y lagos afectados y un incremento de la turbidez de las aguas (López-Pamo et al., 2002).

En la naturaleza, los sulfuros permanecen en el subsuelo en ausencia de oxígeno y sólo una pequeña parte de estos depósitos aflora a la superficie. Cuando los minerales que contienen azufre, principalmente pirita ( $\text{FeS}_2$ ), se ponen en contacto con la atmósfera, se produce su oxidación y se forma ácido sulfúrico y hierro en solución (Figura 1.2.). Estas reacciones generan acidez y liberan, además, grandes cantidades de otros metales que estaban contenidos en los sulfuros (As, Cd, Co, Cu, Pb, Zn, etc.), produciendo lixiviados extremadamente tóxicos. Estos lixiviados reaccionan con las rocas del entorno, produciendo la hidrólisis de otros minerales y haciendo que se disuelvan otros elementos tales como, Al, Ca, Mg, Mn, Na, Si, etc. (Sarmiento et al., 2006).



**Figura 1.2.** Diagrama simplificado de las reacciones de oxidación de la pirita (Banks et al., 1997).

Los métodos de tratamiento de aguas ácidas mediante depuradoras convencionales (métodos activos) tienen un elevado coste, por lo que es difícil mantenerlos una vez finalizada la vida de la mina. En cambio, los métodos de tratamiento pasivo requieren poco mantenimiento y su bajo coste puede ser asumido durante largos periodos de tiempo (López-Pamo et al., 2002). Estos métodos se basan en los mismos procesos físicos, químicos y biológicos que tienen lugar en los humedales naturales, en donde se modifican favorablemente ciertas características de las aguas contaminadas, consiguiendo la eliminación de metales y la neutralización del pH. Entre los métodos pasivos que más se han utilizado destacan los humedales aerobios, los humedales anaerobios o balsas orgánicas, los drenajes anóxicos calizos, los sistemas sucesivos de producción de alcalinidad y las barreras reactivas permeables en el caso de las aguas subterráneas. Los subproductos industriales también han sido empleados para reducir la concentración de elementos tóxicos en las aguas de drenaje de mina. Xinidis et al. (2002) utilizaron cenizas volantes procedentes de la combustión del lignito para reducir la concentración de Zn y Mn de las aguas ácidas de una zona minera de Grecia. Chang et al. (2000) emplearon varios enmendantes orgánicos, como los residuos procedentes de una planta de reciclaje de papel, para eliminar Cu, Zn y Mn de aguas ácidas.

Por otra parte, el impacto de la minería en los suelos ha adquirido una gran importancia en las últimas décadas, tanto por la propia ocupación del suelo fértil por la explotación, escombreras, plantas de tratamientos, etc., como por las alteraciones que se producen durante la actividad minera, depósito de partículas sedimentadas o traídas por las aguas de lluvia y el propio drenaje ácido de mina. Los suelos de mina presentan condiciones extremas de acidez ( $\text{pH} < 3$ ) y un desequilibrio en el contenido de nutrientes fundamentales, además de elevadas concentraciones de elementos tóxicos tales como, Pb, Cu, Al, Zn, etc. Estas condiciones provocan la infertilidad de los suelos, o en el peor

de los casos, mantienen su fertilidad pero permiten el paso de los contaminantes a la cadena alimentaria. Las especies vegetales que crecen en estos suelos contaminados absorben los elementos tóxicos a través de las raíces, pudiendo quedar almacenados en las hojas y ramas (Reimann et al., 2001), lo que puede suponer un riesgo severo para la salud de la población (Lee, 2006).

Diversos enmendantes han sido también utilizados en la remediación de suelos afectados por actividades mineras, como es el caso de Aznalcóllar. En las labores de recuperación de estos suelos se han utilizado materiales ricos en carbonato cálcico tales como espuma de azucarería y cenizas procedentes del proceso de fabricación de la pasta de celulosa (Martín Peinado, 2001; Aguilar et al., 2003; Ordóñez et al., 2005). El efecto positivo de su aplicación sobre la inmovilización de los elementos contaminantes fue claro, aunque la formación de recubrimientos de oxi-hidróxidos de hierro y aluminio sobre los granos de calcita, redujeron el poder amortiguador del  $\text{CaCO}_3$  aplicado. Estos autores consideraron que el tamaño de grano del producto, así como el modo de aplicación, son decisivos a la hora de asegurar un máximo rendimiento en la enmienda. Para la remediación de los suelos de Aznalcóllar también se emplearon otros subproductos como compost de residuos sólidos (Madejón et al., 2006) y otros enmendantes orgánicos (Clemente et al., 2006).

## **6. EL PORQUÉ DE LA ELECCIÓN DEL Pb, Zn, Ni, As y Se**

Para el desarrollo de esta Tesis Doctoral se eligieron los cationes plomo (Pb), zinc (Zn) y níquel (Ni) y los aniones arsénico (As) y selenio (Se). El interés en estos cinco elementos se basó fundamentalmente en su habitual presencia conjunta en los episodios contaminantes y en su diferente movilidad y naturaleza iónica, lo cual les confiere un comportamiento geoquímico distinto en el suelo (McBride, 1994). Además, la Agencia de Protección Medioambiental de Estados Unidos (USEPA) incluye estos cinco elementos en su lista de contaminantes prioritarios: Ag, As, Be, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Sb, Se, Tl y Zn (Adriano, 2001).

El plomo es probablemente el elemento contaminante más extendido y con mayor impacto en el ser humano (Adriano, 2001). Pertenece al grupo IVB de la Tabla Periódica de los elementos, con dos estados de oxidación Pb (II) y Pb (IV), siendo el  $\text{Pb}^{2+}$  la especie química más abundante en el suelo. Posee un orbital de valencia p incompleto y un elevado valor de electronegatividad (2,1) que junto con su radio iónico (1,81 Å) le confiere un carácter de metal altamente polarizable. Por sus propiedades químicas tiende a hidrolizarse en la solución del suelo, aumentando su afinidad por

determinadas posiciones específicas en las que queda retenido formando complejos de esfera interna. Su presencia en el suelo ha sido atribuida a actividades industriales como la minería y fundición, industria del hierro y acero; así mismo, refinерías e industrias de pinturas destacan por su contribución a la presencia del Pb en el medio ambiente. Por otra parte, las emisiones provocadas por automóviles, vertederos y trituradoras han aumentado la concentración de este metal tóxico en los ecosistemas naturales (Sparks, 2005).

El zinc ocupa el puesto número 24 entre los elementos más abundantes de la corteza terrestre (Adriano, 2001). Es siempre divalente en todos sus compuestos y pertenece al grupo IIB de la Tabla Periódica, con un valor de electronegatividad de 1,6 y un radio iónico de 0,74 Å. La mayor parte del Zn que se adiciona al suelo proviene de actividades industriales tales como la minería, la industria eléctrica y del acero. La utilización de fertilizantes agrícolas e insecticidas también contribuye al aumento de la concentración de Zn en el suelo. Los compuestos de Zn son frecuentemente usados en la industria para fabricar pintura blanca, cerámicas, manufacturados de caucho, colorantes para telas, en la industria farmacéutica, etc. También está presente en muchos artículos domésticos como cosméticos, pomadas, pantallas de televisión, pilas, aparatos eléctricos, etc. y se utiliza como baño protector sobre un gran número de metales para prevenir la corrosión. El Zn es considerado como un metal muy móvil y biodisponible (Adriano, 2001), siendo el pH, la materia orgánica y el potencial redox algunos de los factores que afectan a su movilidad y biodisponibilidad. A pH ácido predomina la forma  $Zn^{2+}$ , alcanzando concentraciones de  $10^{-4}M$ , mientras que a pH alcalino esta concentración disminuye considerablemente ( $10^{-8}M$ ), ya que precipita como  $Zn(OH)_2$ .

El níquel ocupa el lugar número 23 en la lista de elementos más abundantes, constituyendo cerca del 0,008% de la corteza terrestre (Adriano, 2001). Pertenece al grupo VIII de la Tabla Periódica de los elementos, con un valor de electronegatividad de 1,8 y un radio iónico de 0,78 Å. Sus estados de oxidación más frecuentes son 0 y II, aunque el I y III pueden darse bajo ciertas condiciones. El Ni es liberado al aire por las plantas de energía y las incineradoras de basuras y se adhiere a pequeñas partículas de polvo que se depositan en el suelo. En los suelos ácidos el níquel posee una movilidad tan elevada que a menudo alcanza las aguas subterráneas. El aumento de pH del suelo y el exceso de fósforo disminuyen la disponibilidad de este elemento. La mayor parte del Ni comercial se emplea en el acero inoxidable y otras aleaciones resistentes a la corrosión. También es importante en monedas como sustituto de la plata, en la fabricación de baterías y como catalizador de hidrogenación.

El arsénico es un elemento semimetálico extremadamente tóxico, incluso en concentraciones bajas (Van Herreweghe et al., 2003). Es el segundo contaminante inorgánico más común después del Pb (Lombi et al., 2004). Pertenece al grupo VA de la Tabla Periódica, con un valor de electronegatividad de 2,1 y un radio iónico de 0,47 Å. Las especies químicas en las que se presenta principalmente el As en el suelo son inorgánicas, como arsenitos [As(III)] y arseniatos [As(V)], siendo las especies de As(III) más móviles y tóxicas que las de As(V) (Harrington et al., 1998), aunque el As(III) predomina sólo en condiciones reductoras. En condiciones aeróbicas las especies de As(V) son más estables y en este caso,  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  y  $\text{HAsO}_4^{2-}$  son las formas químicas más frecuentes en el suelo (Matera et al., 2003). Las reacciones del arsénico en el suelo están gobernadas por sus estados de oxidación (Kabata-Pendias y Pendias, 2001). En la matriz del suelo, el As se encuentra generalmente asociado a los oxi-hidróxidos de Al y Fe (Goldberg, 2002), formando arseniatos de Ca (Bothe y Brown, 1999), asociado a carbonatos (Lombi et al., 2004) o incluido en la red cristalina de algunos componentes minerales (Arai y Sparks, 2002). La solubilidad, movilidad, biodisponibilidad y toxicidad del As dependen fundamentalmente de su estado de oxidación (Masscheleyn et al., 1991). Su origen principal en el suelo es la roca madre sobre la que se desarrolla y también procede de los yacimientos asociados a minerales del tipo mispíquel ( $\text{FeAsS}$ ), rejalgar ( $\text{AsS}$ ) y oropimente ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ). Sin embargo, las actividades principales por las que se liberan compuestos de As al medio ambiente son aquellas que están relacionadas con la minería, la metalurgia, la agricultura, el manufacturado y el refinamiento de petróleo, entre otras (Adriano, 2001).

El selenio pertenece al grupo VIA de la Tabla Periódica y ha sido clasificado como metaloide, presentando propiedades tanto metálicas como no metálicas (Adriano, 2001). Además, es un micronutriente esencial para los animales, convirtiéndose en tóxico al superar ciertos umbrales de concentración (Peak y Sparks, 2002). Posee un valor de electronegatividad de 2,4 y un radio iónico de 1,98 Å. El selenio presenta cuatro estados de oxidación: VI (seleniato), IV (selenito), 0 (Se elemental) y -II (selenuro), siendo las especies de Se (VI) más móviles y tóxicas que las de Se (IV) (Su y Suárez, 2000). Las formas químicas  $\text{SeO}_4^{2-}$  predominan en condiciones oxidantes (> 800 mV), tanto en suelos ácidos como alcalinos, mientras que en condiciones redox medias (400-700 mV) las especies de Se (IV),  $\text{HSeO}_3^-$  y  $\text{SeO}_3^{2-}$  son las más abundantes. Las sales de  $\text{SeO}_3^{2-}$  presentan una elevada afinidad por las superficies reactivas de los oxi-hidróxidos de Fe y Al, siendo adsorbidos mediante un mecanismo de intercambio de ligandos (Neal y Sposito, 1989). El selenio elemental Se(0) es muy insoluble en agua y los selenuros pueden hallarse formando sales con metales, en yacimientos de sulfuros metálicos, todos ellos muy insolubles (McNeal y Balistrieri, 1989). Las principales fuentes de Se proceden de la minería, metalurgia e industria electrónica. Una característica típica del

selenio es su tendencia a cambiar su electroconductividad bajo la influencia de la luz, por lo que es utilizado para la construcción de celdas fotoeléctricas. También se emplea como colorante para el vidrio en cerámica, debido a su color rojo y como catalizador y acelerador en el proceso de vulcanización del caucho (Adriano, 2001).

En esta Tesis Doctoral se plantea el estudio de la eficacia de la utilización de varios subproductos industriales para mejorar la capacidad de retención *in situ* de elementos tóxicos de distinta naturaleza iónica en suelos contaminados. Para ello se utilizaron dos escenarios distintos. El primero de ellos se trata de un suelo ácido situado en una zona agrícola de la provincia de Cáceres (Cañamero) (escenario 1); el segundo corresponde a un sedimento localizado en el área minera de São Domingos, al sur-este de Portugal (escenario 2). En ambos, se aplicaron distintas combinaciones de los subproductos (enmiendas simples, dobles y triples), con el objetivo de identificar los tratamientos óptimos para reducir la movilidad del conjunto de los contaminantes. Los elementos catiónicos y aniónicos fueron estudiados por separado en primer lugar, debido a que su naturaleza iónica distinta les confiere un comportamiento geoquímico diferente en el suelo. De esta forma, en una primera fase, se estudió la eficacia de las enmiendas para reducir la lixiviabilidad de Pb, Zn y Ni, elementos móviles comúnmente asociados a procesos de contaminación, en el suelo ácido contaminado en el laboratorio (Capítulo IV). En una segunda fase, se estudió la reducción de la movilidad de As y Se, elementos asociados con una alta toxicidad, después de los tratamientos con las enmiendas, aplicadas de nuevo a ese mismo suelo también contaminado en el laboratorio (Capítulo V). En función de los resultados obtenidos en ambos Capítulos, se seleccionaron los tratamientos más efectivos para la retención conjunta de cationes y aniones. Estos tratamientos fueron aplicados a un escenario de contaminación real, una zona gravemente afectada por la extracción minera, con el objetivo de disminuir la lixiviación de un conjunto de elementos tóxicos, Cu, Pb, As, Zn, y Mn, presentes en un sedimento situado en dicha zona (Capítulo VI).

## 7. BIBLIOGRAFÍA

- Abollino, O., Aceto, M., Malandrino, M., Mentasti, C., Sarzanini, C., Barberis, R., 2002. Distribution and mobility of metals in contaminated sites. Chemometric investigation of pollutant profiles. *Environmental Pollution* 119, 177-193.
- Adriano, D.C., 2001. Trace elements in terrestrial environments. Biogeochemistry, bioavailability, and risks of metals, Springer-Verlag, New York.
- Adriano, D.C., Wenzel, W.W., Vangronsveld, J., Bolan, N.S., 2004. Role of assisted natural remediation in environmental cleanup. *Geoderma* 122, 121-142.
- Adriano, D.C., Bolan, N.S., Vangronsveld, J., Wenzel, W.W., 2005. Heavy metals. In: Hillel, D. (Ed.). *Encyclopedia of soils in the environment*. New York, USA, pp. 175-182.
- Aguilar-Carrillo, J., Garrido, F., Barrios, L., García-González, M.T., 2006. Sorption of As, Cd and Tl as influenced by industrial by-products applied to an acidic soil: equilibrium and kinetic experiments. *Chemosphere* 65, 2377-2387.
- Aguilar-Carrillo, J., Barrios, L., Garrido, F., García-González, M.T., 2007. Effects of industrial by-products amendments on As, Cd and Tl retention/release in an element-spiked acidic soil. *Applied Geochemistry* 22, 1515-1529.
- Aguilar-Carrillo, J., Garrido, F., Barrios, L., García-González, M.T., 2009. Induced reduction of the potential leachability of As, Cd and Tl in an element-spiked acid soil by the application of industrial by-products. *Geoderma* 149, 367-372.
- Aguilar, J., Dorronsoro, C., Bellver, R., Fernández, E., Fernández, J., García, I., Iriarte, A., Martín, F., Ortíz, I., Simón, M., 2003. Contaminación de los suelos tras el vertido tóxico de Aznalcóllar. Junta de Andalucía y Departamento de Edafología y Química Agrícola. Universidad de Granada, Granada.
- Álvarez Valero, A.M., Pérez-López, R., Matos, J., Capitán, M.A., Nieto, J.M., Sáez, R., Delgado, J., Caraballo, M., 2008. Potential environmental impact at São Domingos mining district (Iberian Pyrite Belt, SW Iberian Peninsula): evidence from a chemical and mineralogical characterization. *Environmental Geology* 55, 1797-1809.

- Arai, Y., Sparks, D.L., 2002. Residence time effects on arsenate surface speciation at the aluminum oxide-water interface. *Soil Science* 167, 303-314.
- Arthur, M.A., Rubin, G., Woodbury, P.B., Weinstein, L.H., 1993. Gypsum amendment to soil can reduce selenium uptake by alfalfa grown in the presence of coal fly ash. *Plant and Soil* 148, 83-90.
- Banks, D., Younger, P.L., Arnesen, R.T., Iversen, E.R., Banks, S.B., 1997. Mine-water chemistry: the good, the bad and the ugly. *Environmental Geology* 32, 157-174.
- Berti, W.R., Cunningham, S.D., 1997. In-place inactivation of Pb in Pb-contaminated soils. *Environmental Science and Technology* 31, 1359-1364.
- Boisson, J., Mench, M., Vangronsveld, J., Ruttens, A., Kopponen, P., De Koe, T., 1999. Immobilization of trace metals and arsenic by different soil additives: evaluation by means of chemical extractions. *Communications in soil science and plant analysis* 30, 365-387.
- Bothe, J.V., Brown, P.W., 1999. Arsenic immobilization by calcium arsenate formation. *Environmental Science and Technology* 33, 3806-3811.
- Cao, X., Ma, L.Q., 2004. Effects of compost and phosphate on plant arsenic accumulation from soils near pressure-treated wood. *Environmental Pollution* 132, 435-442.
- Carbonell, A.A., Porthouse, J.D., Mulbah, C.K., Delaune, R.D., Patrick Jr, W.H., 1999. Metal solubility in phophogypsum-amended sediment under controlled pH and redox conditions. *Journal of Environmental Quality* 28, 232-242.
- Castaldi, P., Santona, L., Melis, P., 2005. Heavy metal immobilization by chemical amendments in a polluted soil and influence on white lupin growth. *Chemosphere* 60, 365-371.
- Cesur, H., Balkaya, N., 2007. Zinc removal from aqueous solution using and industrial by-product phosphogypsum. *Chemical Engineering Journal* 131, 203-208.
- Clemente, R., Almela, C., Bernal, M.P., 2006. A remediation strategy based on active phytoremediation followed by natural attenuation in a soil contaminated by pyrite waste. *Environmental Pollution* 143, 397-403.



- Chang, I.S., Shin, P.K., Kim, B.H., 2000. Biological treatment of acid mine drainage under sulphate-reducing conditions with solid waste materials as substrate. *Water Research* 34, 1269-1277.
- Chen, H.M., Zheng, C.R., Tu, C., Zhou, D.M., 2001. Studies on loading capacity of agricultural soils for heavy metals and its applications in China. *Applied Geochemistry* 16, 1397-1403.
- Chen, S.B., Zhu, Y.G., Ma, Y.B., 2006. The effect of grain size of rock phosphate amendment on metal immobilization in contaminated soils. *Journal of Hazardous Materials* 134, 74-79.
- Cheng, S.F., Hseu, Z.Y., 2002. In-situ immobilization of cadmium and lead by different amendments in two contaminated soils. *Water, Air, and Soil Pollution* 140, 73-84.
- Chlopecka, A., Adriano, D.C., 1996. Mimicked in-situ stabilization of metals in a cropped soil: bioavailability and chemical form of zinc. *Environmental Science and Technology* 30, 3294-3303.
- Chrysochoou, M., Dermatas, D., Grubb, D.G., 2007. Phosphate application to firing range soils for Pb immobilization: The unclear role of phosphate. *Journal of Hazardous materials* 144, 1-14.
- D'amore, J.J., Al-Abed, D.R., Scheckel, K.G., Ryan, J.A., 2005. Methods for speciation of metals in soil: A review. *Journal of Environmental Quality* 34, 1707-1745.
- Demchak, J., Skousen, J., McDonald, L.M., 2004. Longevity of acid discharges from underground mines located above the regional water table. *Journal of Environmental Quality* 33, 656-668.
- Eick, M.J., Naprstek, B.R., Brady, P.V., 2001. Kinetics of Ni(II) sorption and desorption on kaolinite: residence time effects. *Soil Science* 166, 11-17.
- Galán, E., Romero, A., 2008. Contaminación de suelos por metales pesados. *Macla* 10, 48-60.
- Garau, G., Castaldi, P., Santona, L., Deiana, P., Melis, P., 2007. Influence of red mud, zeolite and lime on heavy metal immobilization, culturable heterotrophic microbial populations and enzyme activities in a contaminated soil. *Geoderma* 142, 47-57.

- García-González, M.T., Garrido, F., Illera, V., Vizcayno, C., 2005. Utilización de subproductos industriales ricos en yesos para la retención in situ de metales pesados. Patente ES 2203326. Titular: Consejo Superior de Investigaciones Científicas.
- García, I., Dorronsoro, C., 2005. Contaminación por metales pesados. En: Tecnología de Suelos. Universidad de Granada. Departamento de Edafología y Química Agrícola. <http://edafologia.ugr.es/conta/tema15/introd.htm>.
- Garrido, F., Illera, V., Campbell, C.G., García-González, M.T., 2006. Regulating the mobility of Cd, Cu and Pb in an acid soil with amendments of phosphogypsum, sugar foam and phosphoric rock. *European Journal of Soil Science* 57, 95-105.
- Geebelen, W., Vangronsveld, J., Adriano, D.C., Carleer, R., Clijsters, H., 2002. Amendment-induced immobilization of lead in a lead-spiked soil: evidence from phytotoxicity studies. *Water, Air, and Soil Pollution* 140, 261-277.
- Geebelen, W., Adriano, D. C., Van Der Lelie, D., Mench, M., Carleer, R., Clijsters, H., Vangronsveld, J., 2003. Selected bioavailability assays to test the efficacy of amendment-induced immobilization of lead in soils. *Plant and Soil* 249, 1: 217-228.
- Genc-Fuhrman, H., Bregnhøj, H., McConchie, D., 2005. Arsenate removal from water using sand–red mud columns. *Water Research* 39, 2944-2954.
- Goldberg, S., 2002. Competitive adsorption of arsenate and arsenite on oxides and clay minerals. *Soil Science Society of America Journal* 66, 413-421.
- Gray, C.W., Dunham, S.J., Dennis, P.G., Zhao, F.J., McGrath, S.P., 2006. Field evaluation of in situ remediation of a heavy metal contaminated soil using lime and red mud. *Environmental Pollution* 142, 530-539.
- Hamon, R.E., McLaughlin, M.J., Cozens, G., 2002. Mechanisms of attenuation of metal availability in in situ remediation treatments. *Environmental Science and Technology* 36, 3991-3996.
- Han, F.X., Baninc, A., Kingery, W.L., Triplett, G.B., Zhou, L.X., Zheng, S.J., Ding, W.X., 2003. New approach to studies of heavy metal redistribution in soil. *Advances in Environmental Research* 8, 113-120.

- Harrington, J.M., Fendord, S.E., Rosenzweig, R.F., 1998. Biotic generation of arsenic (III) in metal(loid)-contaminated freshwater lake sediments. *Environmental Science and Technology* 32, 2425-2430.
- Illera, V., Garrido, F., Serrano, S., García-González, M.T., 2004. Immobilization of the heavy metals Cd, Cu, and Pb in an acid soil amended with gypsum- and lime-rich industrial by-products. *European Journal of Soil Science* 55, 135-145.
- Johnson, D.B., Hallberg, K.B., 2005. Acid mine drainage remediation options: a review. *Science of the Total Environment* 338, 3-14.
- Kabata-Pendias, A., Pendias, H., 2001. Trace elements in soils and plants, CRC Press. Boca Raton, FL.
- Kundu, S., Gupta, A.K., 2006. Adsorptive removal of As(III) from aqueous solution using iron oxide coated cement (IOCC): Evaluation of kinetic, equilibrium and thermodynamic models. *Separation and Purification Technology* 51, 165-172.
- Lee, S., 2006. Geochemistry and partitioning of trace metals in paddy soils affected by metal mine tailings in Korea. *Geoderma* 135, 26-37.
- Lombi, E., Hamon, R.E., McGrath, S.P., McLaughlin, M.J., 2003. Lability of Cd, Cu, and Zn in polluted soils treated with lime, beringite, and red mud and identification of a non-labile colloidal fraction of metals using isotopic techniques. *Environmental Science and Technology* 37, 979-984.
- Lombi, E., Zhao, F.J., Zhang, G., Sun, B., Fitz, W., Zhang, H., McGrath, S.P., 2002. In situ fixation of metals in soils using bauxite residue: chemical assessment. *Environmental Pollution* 118, 435-443.
- Lombi, E., Hamon, R.E., Wieshammer, G., McLaughlin, M.J., McGrath, S.P., 2004. Assessment of the use of industrial by-products to remediate a copper and arsenic contaminated soil. *Journal of Environmental Quality* 33, 902-910.
- López Pamo, E., Aduvire, O., Baretino, D., 2002. Tratamientos pasivos de drenajes ácidos de mina: estado actual y perspectivas de futuro. *Boletín Geológico y Minero* 113, 3-21.

- Mackowiak, C.L., Amacher, M.C., 2008. Soil sulfur amendments suppress selenium uptake by alfalfa and western wheatgrass. *Journal of Environmental Quality* 37, 772-779.
- Madejón, E., Pérez De Mora, A., Felipe, E., Burgos, P., Cabrera, F., 2006. Soil amendments reduce trace element solubility in a contaminated soil and allow regrowth of natural vegetation. *Environmental Pollution* 139, 40-52.
- Martín Peinado, F.J., 2001. Contaminación de suelos por el vertido de una mina de pirita (Aznalcóllar, España). Departamento de Edafología y Química Agrícola. Universidad de Granada, Granada, p. 254.
- Masscheleyn, P.H., Delaune, R.D., Patrick, W.H., 1991. Effect of redox potential and pH on arsenic speciation and solubility in a contaminated soil. *Environmental Science and Technology* 25, 1414-1419.
- Matera, V., Hécho, I.L., Laboudigue, A., Thomas, P., Tellier, S., Astruc, M., 2003. A methodological approach for the identification of arsenic bearing phases in polluted soils. *Environmental Pollution* 126, 51-64.
- McBride, M.B., 1994. *Environmental Chemistry of Soils*, Oxford University Press, New York.
- McNeal, J.Y., Balistrieri, L.S., 1989. Geochemistry and occurrence of selenium: an overview. In: Jacobs, L.W. (Ed.). *Selenium in Agriculture and the Environment*. Madison, pp. 1-14.
- Mench, M.J., Didier, V.L., Löffler, M., Gomez, A., Masson, P., 1994a. A mimicked in situ remediation study of metal-contaminated soils with emphasis on cadmium and lead. *Journal of Environmental Quality* 23, 58-63.
- Mench, M., Vangronsveld, J., Didier, V., Clijsters, H., 1994b. Evaluation of metal mobility, plant availability and immobilization by chemical agents in a limed-silty soil. *Environmental Pollution* 86, 279-286.
- Mench, M., Vangronsveld, J., Beckx, C., Ruttens, A., 2006. Progress in assisted natural remediation of an arsenic contaminated agricultural soil. *Environmental Pollution* 86, 51-61.

- Moon, D.H., Grubba, D.G., Reilly, T.L., 2009. Stabilization/solidification of selenium-impacted soils using Portland cement and cement kiln dust. *Journal of Hazardous materials* 168, 944-951.
- Neal, R.H., Sposito, G., 1989. Selenate adsorption on alluvial soils. *Soil Science Society of America Journal* 53, 70-74.
- Olías, M., Nieto, J.M., Sarmiento, A.M., Cerón, J.C., Cánovas, C.R., 2004. Seasonal water quality variations in a river affected by acid mine drainage: the Odiel River (South West Spain). *Science of the Total Environment* 333, 267-281.
- Ordóñez, R., Kheraiwish, D., Polo, M.J., Giráldez, J.V., González, P., 2005. Influencia del encalado sobre la movilidad de metales en un suelo contaminado en el valle del río Guadiamar (Sevilla). En: Samper, F.J., Paz, A. (Eds). *Estudios de la Zona No Saturada del Suelo Vol. VII. La Coruña (España)*, pp. 29-32.
- Ortiz, I., Sanz, J., Dorado, M., Villar, S., 2007. Informe de vigilancia tecnológica: técnicas de recuperación de suelos contaminados. *Consejería de Educación de la Comunidad de Madrid*.
- Oste, L.A., Lexmond, T.M., Van Riemsdijk, W.H.V., 2002. Metal immobilization in soils using synthetic zeolites. *Journal of Environmental Quality* 31, 813-821.
- Peacock, S., Rimmer, D.L., 2000. The suitability of an iron oxide-rich gypsum by-product as a soil amendment. *Journal of Environmental Quality* 29, 1969-1975.
- Peak, D., Sparks, D.L., 2002. Mechanisms of selenate adsorption on iron oxides and hydroxides. *Environmental Science and Technology* 36, 1460-1466.
- Pérez-López, R., Nieto, J.M., Ruiz De Almodóvar, G., 2007a. Utilization of fly ash to improve the quality of the acid mine drainage generated by oxidation of a sulphide-rich mining waste: Column experiments. *Chemosphere* 67, 1637-1646.
- Pérez-López, R., Nieto, J.M., Ruiz De Almodóvar, G., 2007b. Immobilization of toxic elements in mine residues derived from mining activities in the Iberian Pyrite Belt (SW Spain): Laboratory experiments. *Applied Geochemistry* 22, 1919-1935.

- Raicevic, S., Wright, J.V., Veljkovic, V., Conca, J.L., 2006. Theoretical stability assessment of uranyl phosphates and apatites: Selection of amendments for in situ remediation of uranium. *Science of the Total Environment* 355, 13-24.
- Reimann, C., Koller, F., Kashulina, G., Niskavaara, H., Englmaier, P., 2001. Influence of extreme pollution on the inorganic chemical composition of some plants. *Environmental Pollution* 115, 239-252.
- Roberts, D.R., Nachtegaal, M., Sparks, D.L., 2005. Speciation of metals in soils. *Chemistry of Soil Processes. Soil Science Society of America Journal*, Madison, WI.
- Sarmiento, A.M., Olías, M., Nieto, J.M., Cánovas, C.R., Galván, L., Pérez-López, R., Caraballo, M.A., Serrano, J.A., 2006. La degradación de la cuenca del río Odiel (Huelva, España) por drenaje ácido de mina. V Congreso Ibero, Gestao e Planeamiento da Agua, Faro, Portugal.
- Shuman, L.M., 1991. Chemical forms of micronutrients in soils. In: Mortvedt, J., Cox, F.R., Shuman, L.M., Welch, R.M. (Eds). *Micronutrients in Agriculture*. WI, Soil Science Society of America, Madison, WI, pp.113-144.
- Simon, M., Ortíz, I., García, I., Fernández, E., Fernández, J., Dorransoro, C., Aguilar, J., 1999. Pollution of soils by the toxic spill of a pyrite mine (Aznalcóllar, Spain). *The Science of the Total Environmental* 242, 105-115.
- Sparks, D.L., 2005. Toxic metals in the environment: The role of surfaces. *Elements* 1, 193-197.
- Su, C., Suarez, D.L., 2000. Selenate and selenite sorption on iron oxides: An infrared and electrophoretic study. *Soil Science Society of America Journal* 64, 101-111.
- Su, D.C., Wong, J.W.C., 2004. Chemical speciation and phytoavailability of Zn, Cu, Ni and Cd in soil amended with fly ash-stabilized sewage sludge. *Environment International* 29, 895-900.
- Tack, F.M.G., Van Ranst, E., Lievens, C., Vandenberghe, R.E., 2006. Soil solution Cd, Cu and Zn concentrations as affected by short-time drying or wetting: The role of hydrous oxides of Fe and Mn. *Geoderma* 137, 83-89.

- Van Herreweghe, S., Swennen, R., Vandecasteele, C., Cappuyens, V., 2003. Solid phase speciation of arsenic by sequential extraction in standard reference materials and industrially contaminated soil samples. *Environmental Pollution* 122, 323-342.
- Vangronsveld, J., Cunningham, S.D., 1998. Introduction to the concepts. In: Vangronsveld, J., Cunningham, S.D. (Eds.). *Metal-contaminated soils: In situ inactivation and phytoremediation*. Springer-Verlag, Berlin and R.G. Landes Company, Georgetown, TX, 1-15.
- Xinidis, A., Mylona, E., Paspaliaris, I., 2002. Potential use of lignite fly ash for the control of acid generation from sulphidic wastes. *Waste Management* 22, 631-641.





## II. OBJETIVOS

---

El trabajo de investigación que se describe en esta Memoria plantea, como objetivo general, el estudio de la eficacia de la utilización de varios subproductos industriales para mejorar la capacidad de retención *in situ* de elementos tóxicos de distinta naturaleza iónica en suelos contaminados. Con ello se pretende proporcionar información para dar solución a procesos de contaminación real, donde estén presentes elementos en formas químicas tanto catiónicas como aniónicas. Específicamente para el desarrollo del trabajo se utilizarán los subproductos industriales fosfoyeso, espuma de azucarería, yeso rojo y cenizas procedentes de la combustión de biomasa. El estudio incluye la resolución de los siguientes objetivos específicos:

1. Evaluar la viabilidad de la utilización de los cuatro subproductos industriales, aplicados como enmiendas simples, dobles y triples, y en dos dosis distintas (0,5 y 1% en peso), para disminuir la biodisponibilidad y movilidad potencial de Pb, Zn y Ni en un suelo ácido contaminado en condiciones de laboratorio. Este objetivo se desarrollará utilizando la adición de una solución quelante y de una solución débilmente ácida (Capítulo IV).
2. Estudiar el efecto de la adición de los cuatro subproductos industriales, aplicados en las condiciones descritas anteriormente, sobre la biodisponibilidad y movilidad potencial de As y Se, presentes en un suelo ácido tras ser contaminado en condiciones de laboratorio. Para la realización de este objetivo de nuevo se utilizará la adición de una solución quelante y de una solución débilmente ácida (Capítulo V).
3. Seleccionar las condiciones de aplicación más efectivas (tratamiento y dosis) para la retención conjunta de Pb, Zn, Ni, As y Se en un suelo ácido contaminado en condiciones de laboratorio, en función de los resultados obtenidos en los capítulos previos (Capítulo VI).
4. Determinar la efectividad de las enmiendas para reducir la movilidad de Pb, Zn, Cu, Mn y As en un sedimento contaminado de la mina de São Domingos (Portugal), mediante la aplicación de los tratamientos seleccionados en el objetivo anterior. Establecer también, utilizando un método de extracción química secuencial, los cambios producidos en la distribución de los elementos tóxicos en la fase sólida del sedimento, como consecuencia de la aplicación de las enmiendas (Capítulo VI).



### III. LOS SUELOS Y LOS SUBPRODUCTOS INDUSTRIALES

---

1. MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN DE LOS SUELOS Y LOS SUBPRODUCTOS INDUSTRIALES	30
1.1. Caracterización general de los suelos	30
1.1.1. Caracterización físico-química	30
1.1.2. Caracterización mineralógica	30
1.1.3. Observaciones por microscopía electrónica de barrido (SEM)	31
1.2. Caracterización general de los subproductos	31
1.2.1. Determinación de la composición química	32
1.2.2. Caracterización mineralógica de los subproductos	32
1.2.3. Observaciones por microscopía electrónica de barrido (SEM)	32
2. LOS SUELOS	33
2.1. Descripción del escenario 1: Zona agrícola de Cañamero	33
2.1.1. Localización y características del medio natural	33
2.1.2. Características generales del suelo	36
2.2. Descripción del escenario 2: Mina de São Domingos	38
2.2.1. Localización y características del medio natural	38
2.2.2. Reseña histórica y descripción del complejo minero	40
2.2.3. Problemática ambiental asociada a la mina	43
2.2.4. Toma de muestras y caracterización de los sedimentos	47
2.2.4.1. Toma de muestras	47
2.2.4.2. Caracterización mineralógica	47
2.2.4.3. Observaciones por microscopía electrónica de barrido (SEM)	52
2.2.4.4. Caracterización físico-química	53
3. LOS SUBPRODUCTOS INDUSTRIALES	55
3.1. Fosfoyeso	55
3.2. Espuma de azucarería	55
3.3. Yeso rojo	56
3.4. Cenizas de combustión de biomasa	57
4. BIBLIOGRAFÍA	62
	29

# 1. MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN DE LOS SUELOS Y LOS SUBPRODUCTOS INDUSTRIALES

## 1.1. Caracterización general de los suelos

### 1.1.1. Caracterización físico-química

Para la caracterización físico-química del suelo y del sedimento, el pH fue medido en agua desionizada ( $\text{pH}_a$ ) y en KCl 1M ( $\text{pH}_k$ ) (en suspensión 1:2,5), la conductividad eléctrica (CE) se midió en una suspensión 1:5 y el carbono orgánico (CO) fue determinado mediante digestión por vía húmeda (Walkley y Black, 1934). El contenido de Al, Fe, Si y Mn en la fracción amorfa y pobremente cristalizada ( $\text{Al}_{\text{ox}}$ ,  $\text{Fe}_{\text{ox}}$ ,  $\text{Si}_{\text{ox}}$ ,  $\text{Mn}_{\text{ox}}$ ), se obtuvo tratando con una solución de oxalato amónico 0,2 M y ácido oxálico 0,2 M a pH 3 (Mackay et al., 1996). En el suelo de Cañamero también se determinaron las bases intercambiables mediante extracción con  $\text{NH}_4\text{OAc}$  1M (pH 7) (Thomas, 1982). Los líquidos obtenidos en cada extracción fueron separados mediante centrifugación a 6640 g durante 20 minutos, acidificados ( $\text{pH} \approx 2$ ) con  $\text{HNO}_3$  al 65% y guardados en envases de polietileno a 4 °C hasta su análisis. El contenido de Ca, Mg, Al y Fe se determinó mediante espectrometría de emisión por plasma ICP-OES (equipo Perkin Elmer OPTIMA 4300DV) y el de K y Na mediante fotometría de llama (Equipo Eppendorf ELEX 6361). Para el análisis de la textura se utilizó el Método de Bouyoucos (Campbell et al., 1986). En el sedimento de São Domingos se determinó el contenido total de Fe, S, Mn, Cu, Pb, Zn y As previa digestión ácida con una mezcla de 2,5 ml de  $\text{HNO}_3$  14 M y 7,5 ml de HCl 12 M (microondas Ethos 1 Milestone) (Chen y Ma, 2001). Todos los extractos fueron filtrados a vacío, utilizando filtros de nitrato de celulosa con un tamaño de poro de 0,45  $\mu\text{m}$ , acidificados ( $\text{pH} \approx 2$ ) con  $\text{HNO}_3$  al 65% y almacenados a 4 °C para su conservación hasta la determinación de los elementos mediante ICP-OES. Todo el material de vidrio y plástico del laboratorio fue lavado con  $\text{HNO}_3$  diluido y aclarado con agua desionizada.

### 1.1.2. Caracterización mineralógica

La composición mineralógica fue identificada mediante difracción de rayos X utilizando un difractómetro Philips X'Pert (radiación  $\text{CuK}_\alpha$  monocromada con grafito). En el caso del suelo de Cañamero se estudió la fracción total ( $\leq 2$  mm) y arcilla ( $\leq 2$   $\mu\text{m}$ ). Se obtuvieron difractogramas de polvo desorientado y agregados orientados de la arcilla magnésica y potásica (secados al aire, solvatados con etilenglicol y calentados a 300 °C y 500 °C durante 3 horas). Se obtuvo una estimación semi-cuantitativa del contenido de los minerales, partiendo de los difractogramas de polvo desorientado y de los agregados orientados y utilizando los factores de intensidad proporcionados por Schultz (Shultz,

1964). En el caso del escenario de la mina de São Domingos se realizó la caracterización mineralógica de dos muestras de sedimento con distinta granulometría, con el objetivo de elegir la muestra más apropiada para la realización de los tratamientos posteriores de enmienda. De esta forma, del sedimento 1 se estudió la composición mineralógica de las fracciones  $\leq 2$  mm y  $\leq 0,4$  mm. Se obtuvieron difractogramas de polvo desorientado y para la estimación semi-cuantitativa de los compuestos cristalinos presentes se utilizó el método RIR normalizado (Chung, 1974) y los valores de la razón de la intensidad de referencia (RIR) para cada fase, suministrados por la base de datos de difracción de polvo (*International Centre for Diffraction Data, ICDD*). En el sedimento 2 se identificó la composición mineralógica de las fracciones  $\leq 2$  mm,  $\leq 0,4$  mm y  $\leq 2$   $\mu$ m. Para la determinación de los filosilicatos presentes en la fracción arcilla ( $\leq 2$   $\mu$ m) se utilizaron diferentes preparaciones de agregados orientados (secado al aire, solvado con etilenglicol, calentado a 300°C durante 3 h y calentado a 500°C 3 h). La concentración aproximada de caolinita e illita, que fueron los únicos minerales de la arcilla existentes en esta fracción, se determinó integrando en el difractograma del agregado orientado el área de los picos a 0,99 y 0,71 nm y utilizando los factores de intensidad proporcionados por Schultz (Schultz, 1964).

### 1.1.3. Observaciones por microscopía electrónica de barrido (SEM)

La morfología de las muestras de suelo y sedimento se observó utilizando microscopía electrónica de barrido en modo de electrones retrodispersados (SEM-BSE). Las muestras se secaron en estufa (50 °C) y se prepararon pastillas prensadas que contenían del orden de 700 mg de muestra. Estas pastillas se depositaron sobre una cinta de carbón que a su vez se recubrió con carbón utilizando un evaporador. La observación se realizó posteriormente con un microscopio Zeiss DMS 940A equipado con un detector de electrones retrodispersados. Las condiciones de funcionamiento del microscopio y del sistema analítico fueron las siguientes: ángulo de salida 35°, voltaje acelerador de 15 kV, distancia de trabajo de 25 mm y una corriente en la muestra de 1–5 nA.

## 1.2. Caracterización general de los subproductos

Los subproductos industriales que se han utilizado para el desarrollo de esta Tesis Doctoral son: El fosfoyeso suministrado por la empresa Fertiberia S.A., la espuma de azucarería por Azucarera Española, S.A., el yeso rojo por Tioxide Europe S.A., y las cenizas de la combustión de biomasa por ENCE S.A.

### 1.2.1. Determinación de la composición química

Se determinó la composición química de los subproductos utilizados para valorar el riesgo potencial de contaminación. Las muestras fueron puestas en solución mediante digestión ácida (ácidos nítrico y sulfúrico) y fusión alcalina (carbonato sódico), después de haber sido secadas a 45 °C (fosfoyeso y yeso rojo) y a 105 °C (espuma de azucarería y cenizas). En las soluciones resultantes se analizó la concentración de los elementos mayoritarios, minoritarios y traza mediante ICP-AES, ICP-MS y cromatografía iónica.

### 1.2.2. Caracterización mineralógica de los subproductos

La composición mineralógica de los subproductos se determinó por difracción de rayos X, utilizando un difractómetro Philips X'Pert (radiación  $\text{CuK}_\alpha$  monocromada con grafito). Se obtuvieron difractogramas de polvo desorientado y para la estimación semicuantitativa de los compuestos cristalinos se utilizó el método RIR normalizado (Chung, 1974) y los valores de la razón de la intensidad de referencia (RIR) para cada fase, suministrados por la base de datos de difracción de polvo (*International Centre for Diffraction Data, ICDD*).

### 1.2.3. Observaciones por microscopía electrónica de barrido (SEM)

Con el objetivo de estudiar la morfología de los subproductos, las fases sólidas de los mismos se estudiaron utilizando las técnicas de microscopía electrónica de barrido en el modo de electrones retrodispersados y espectrometría de dispersión de energía de rayos X. Las muestras se secaron en estufa (50 °C) y se prepararon pastillas prensadas que contenían del orden de 700 mg de subproducto. Estas pastillas se depositaron sobre una cinta de carbón que a su vez se recubrió con carbón utilizando un evaporador. La observación se realizó posteriormente con un microscopio Zeiss DMS 940A equipado con un detector de electrones retrodispersados. Se realizaron análisis elementales semicuantitativos utilizando un sistema de microanálisis de energía dispersiva de rayos X Link Isis acoplado al microscopio. Las condiciones de funcionamiento del microscopio y del sistema analítico fueron las siguientes: ángulo de salida de 35°, voltaje acelerador de 15 kV y una corriente en la muestra de 1–5 nA.

## 2. LOS SUELOS

### 2.1. Descripción del escenario 1: Zona agrícola de Cañamero

#### 2.1.1. Localización y características del medio natural

El suelo del primer escenario de esta Tesis Doctoral se localiza en el término municipal de Cañamero, al sureste de la provincia de Cáceres (Figura III.1.).

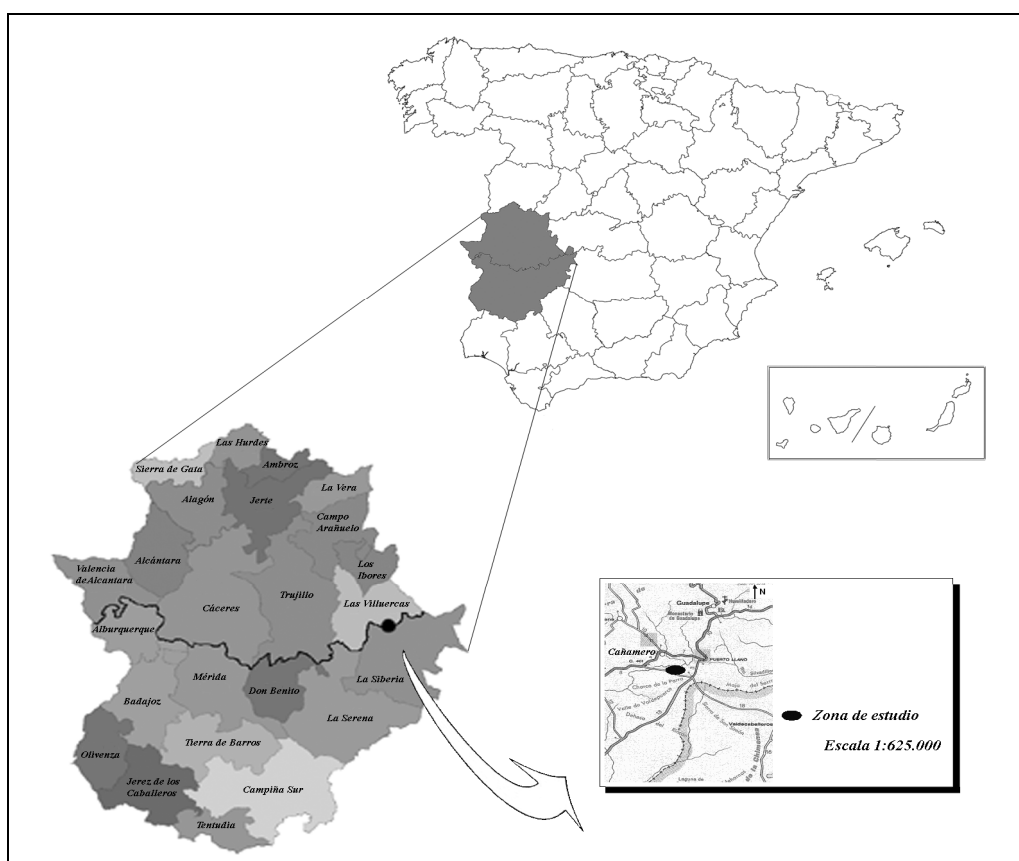


Figura III.1. Localización de la zona de estudio de Cañamero.

Este suelo está desarrollado sobre formaciones tipo *raña* del Plioceno medio-superior y ha sido clasificado como Plinthic Paleixerult (Espejo et al., 1993). Las *rañas* son elementos definidores del paisaje, de gran entidad en la España silíceo y en particular en el centro-oeste de la Península Ibérica, donde constituyen unos sistemas muy particulares, altamente degradados por el uso inadecuado. Son formaciones detríticas continentales características del macizo Hespérico, de la mitad occidental de la

Península Ibérica, donde aparecen asociadas a las elevaciones cuarcíticas de sus sierras (Espejo, 1985).



**Figura III.2.** Vista aérea de la *raña* de Cañamero (Fuente: Portal Agrario y Medio Ambiental. Consejería de Agricultura y Medio Ambiente. Junta de Extremadura).





**Figura III.3.** Vista general de la *raña* de Cañamero.

El suelo de Cañamero se ha utilizado para realizar diferentes estudios relacionados con la aplicación de enmiendas. Se ha evaluado el efecto de la aplicación de subproductos industriales como fosfoyeso, yeso rojo, residuo dolomítico de convertidor y espuma de azucarería como enmendantes de la acidez y toxicidad por Al (Garrido et al., 2003; Illera et al., 2004b). También se ha determinado el efecto de la aplicación de enmiendas ricas en yeso y en caliza en la retención *in situ* de metales pesados tales como Cd, Cu, Pb (Illera et al., 2004a; Garrido et al., 2005), y en la dinámica de las especies de aluminio, fluoruro y sulfato en la solución del suelo (Peregrina et al., 2007a, 2007b). Los tratamientos con espuma de azucarería y fosfoyeso fueron también aplicados a este suelo para mejorar la lixiviabilidad potencial de As, Cd y TI (Aguilar Carrillo et al., 2006, 2007, 2009). Por otra parte, Peregrina et al. (2008) evaluaron la efectividad de la utilización del residuo dolomítico de convertidor para la reducción de la pérdida de Mg producida por la aplicación de las enmiendas de yeso y Mariscal-Sancho et al. (2009) determinaron el efecto tóxico del fosfoyeso cuando se aplica a este tipo de suelos en cantidades elevadas.

La zona de estudio presenta un clima mediterráneo continental, con veranos cálidos e inviernos no demasiado rigurosos, con una alternancia estacional de las precipitaciones, en la que la estación más cálida coincide con la más seca, soportando una época al año con déficit de agua (Espejo, 1978).

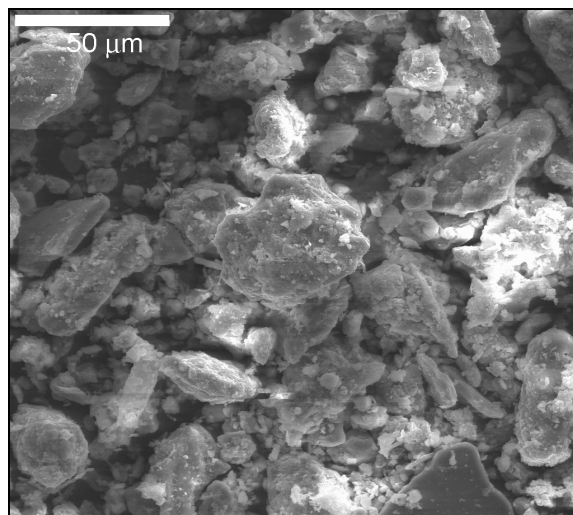
En cuanto a la vegetación, domina el alcornocal con matorrales de sustitución de tipo aulagar-jaral-brezal y pinos y eucaliptos de repoblación. Se trata de un suelo agrícola cultivado principalmente con cereal, dedicando también parte de la superficie al olivar y el viñedo (Espejo, 1978).

#### 2.1.2. Características generales del suelo

El suelo presenta un pH moderadamente ácido, con unas diferencias entre el pH medido en agua y en KCl inferiores a la unidad (Tabla III.1.). En estas condiciones, el catión que domina el complejo de cambio en el horizonte Ap es el Al. El contenido en materia orgánica es bajo, estando en consonancia con el tipo de vegetación.

La textura del suelo se caracteriza por estar dominada por la fracción arena. La fracción suelo total ( $\leq 2$  mm) está compuesta fundamentalmente de cuarzo y de filosilicatos. También se ha detectado la presencia de una pequeña proporción de oxihidróxidos de Fe cristalinos, goethita y hematites. La fracción arcilla está compuesta fundamentalmente por caolinita (55%), además de presentar una pequeña proporción de goethita, vermiculita e illita. La caolinita presenta una carga laminar menor que otro tipo de arcillas como la illita o la esmectita (Sposito, 1984), haciendo que la capacidad de intercambio catiónico del suelo sea baja.

La observación de la morfología del suelo utilizando microscopía electrónica de barrido indicó la presencia de abundantes partículas de cuarzo (Figura III.4.).



**Figura III.4.** Imagen SEM-BSE del horizonte Ap del suelo de Cañamero.

**Tabla III.1.** Características físicas, químicas y composición mineralógica del horizonte Ap del suelo de Cañamero.

pH <sub>a</sub> <sup>a</sup>	pH <sub>k</sub>	CE	CO <sup>b</sup>	Arena	Limo	Arcilla	Ca <sup>2+c</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Al <sub>ox</sub> <sup>d</sup>	Fe <sub>ox</sub>
		mS cm <sup>-1</sup>	g kg <sup>-1</sup>	————	g kg <sup>-1</sup>	————	————	————	cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup>	————	————	—— mg kg <sup>-1</sup> ——	
4,9	4,1	0,04	33	700	250	50	0,83	0,12	0,07	0,06	1,17	4772	1457

<sup>a</sup> pH<sub>a</sub>, pH en agua; pH<sub>k</sub>, pH en KCl 1 M.

<sup>b</sup> carbono orgánico por digestión húmeda.

<sup>c</sup> extraído con NH<sub>4</sub>OAc 1 M (Ca, Mg, Na, K) y KCl 1 M (Al).

<sup>d</sup> extraído con oxalato amónico 0,2 M + ácido oxálico 0,2 M a pH 3.

Composición mineralógica semi-cuantitativa del suelo (porcentaje relativo entre muestras)

Fracción	Q <sup>a</sup>	G	H	F	V	I	C
≤ 2 mm	84	tr	3	13	-	-	-
≤ 2 μm	15	9	6	76	11	10	55

<sup>a</sup> Q = cuarzo, G = goethita, H = hematites, F = filosilicatos, V = vermiculita, I = illita, C = caolinita, tr = trazas.

<sup>b</sup> -, no detectado.

## 2.2. Descripción del escenario 2: Mina de São Domingos

### 2.2.1. Localización y características del medio natural

La zona minera de São Domingos se encuentra al sur-este de Portugal, en la localidad de Mértola, provincia del Bajo Alentejo y muy cerca de la aldea de São Domingos, nacida a raíz de la explotación del yacimiento (Figura III.5.). Pertenece a la Faja Pirítica Ibérica y sus sedimentos han sido clasificados como Fluvisoles. Constituye una de las minas abandonadas más interesantes de Portugal, debido a su gran extensión y volumen de mineral extraído durante su explotación (25 millones de toneladas) (Batista, 2000).

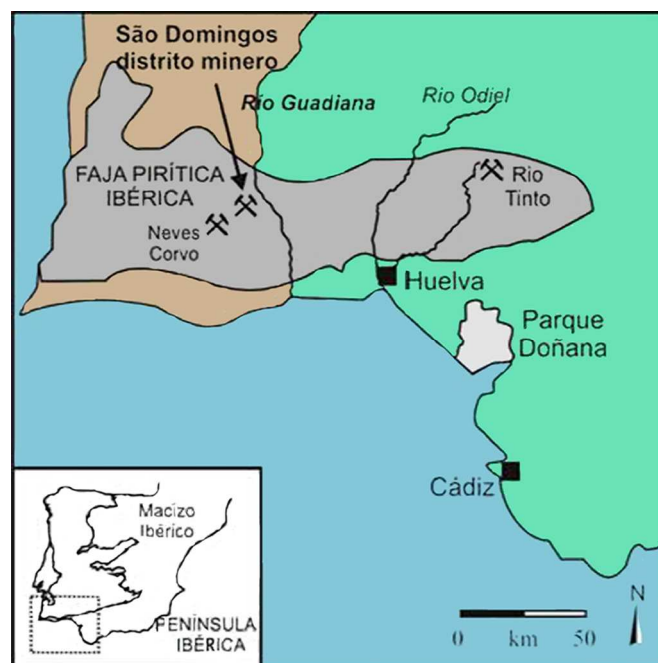


Figura III.5. Localización general del distrito minero de São Domingos (Álvarez Valero et al., 2008).



**Figura III.6.** Vista general de la zona minera de São Domingos.

La mina de São Domingos pertenece a la Provincia Metalogénica de la Faja Pirítica Ibérica que se extiende desde España hasta el sur de Portugal. Su geología general, descrita por Quental (2002), consiste en complejos sedimentario-volcánicos con rocas ácidas y básicas de la era Tournasiana. La zona está compuesta por sedimentos Paleozoicos, formados principalmente por arcillas pizarrosas con intercalaciones de arena y cuarzo. La mayor parte del área, con abundantes afloramientos de rocas naturales, principalmente esquistos y grauvacas, está cubierta por suelos finos desarrollados sobre sustrato rocoso o sobre diferentes tipos de escorias.

La secuencia volcánica de la mina no está bien estudiada y su estructura es complicada (Quental, 2002). La parte superior se compone de una delgada secuencia turbidítica (grupo Flysch) y formaciones Filático-Cuarcíticas. La zona de afloramiento está formada por un único cuerpo vertical de calcopirita asociada con sulfuros de Pb y Zn. Hasta los 120 m de profundidad el yacimiento fue explotado como mina a cielo abierto. Las explotaciones más profundas se realizaron a 420 m, accediéndose a la mina mediante túneles y galerías. Las zonas rojizas de gossan, que se extienden desde el sureste del yacimiento, constituyen probablemente relictos del transporte de oxi-hidróxidos de hierro.

La zona de estudio presenta un clima mediterráneo mesotérmico semiárido, según la clasificación de Thornthwaite, con una estación húmeda de noviembre a marzo, y una estación seca de mayo a septiembre. La temperatura media anual se encuentra en torno a los 17,6 °C y la precipitación media es aproximadamente de 559 mm al año (Abreu et al., 2008).

La vegetación predominante en esta región está compuesta de *Cistus ladanifer*, *Cistus monspeliensis* y *Lavandula stoechas*. Sobre los sedimentos, en los márgenes de las aguas de drenaje ácido predomina la *Erica andevalensis* y en las escombreras la *Erica australis* (Tavares et al., 2009). En lo que se refiere a la vegetación arbórea, el *Quercus ilex* (Batista, 2000) es la especie predominante y existen además plantaciones de eucaliptos (*Eucalyptus camaldulensis*) en algunas zonas.

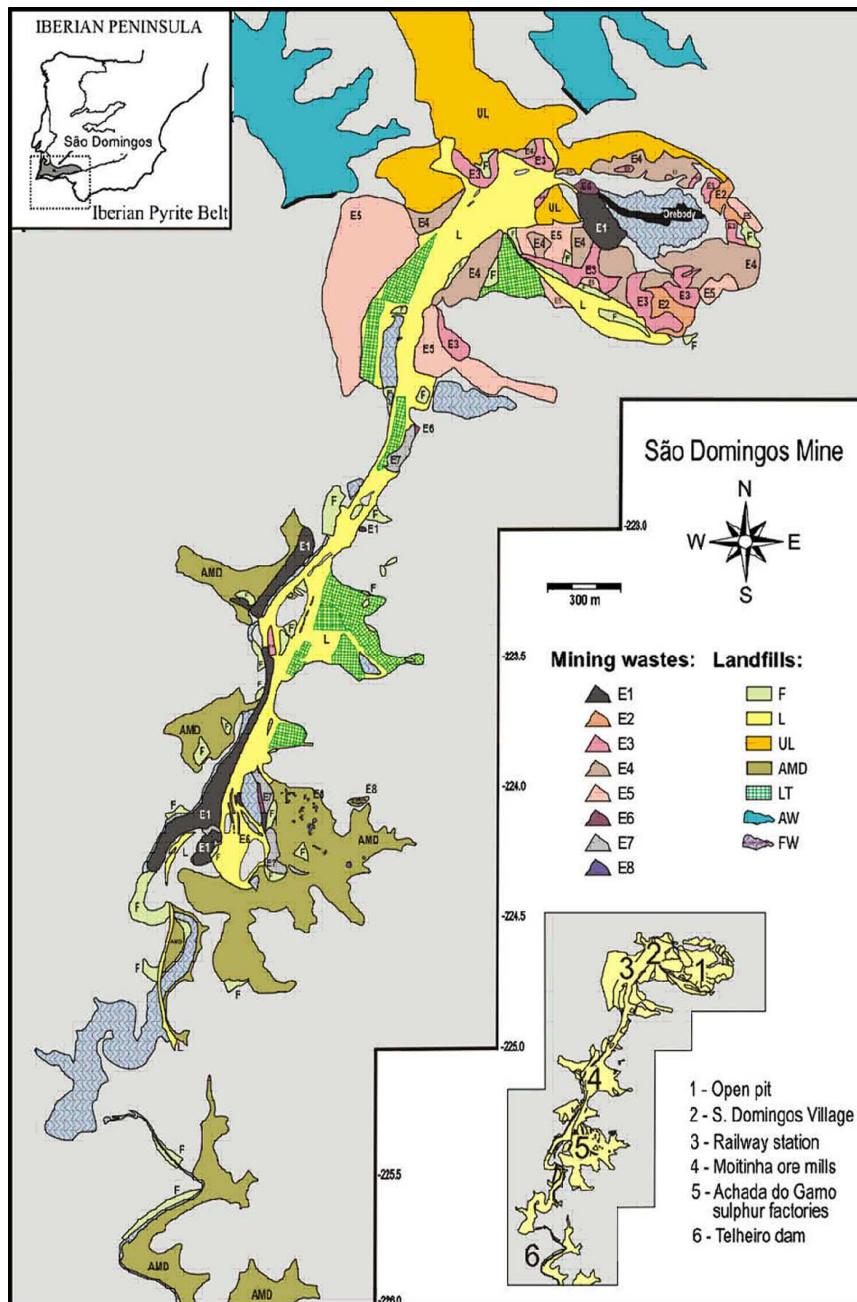
### 2.2.2. Reseña histórica y descripción del complejo minero

Los primeros trabajos de excavación en la mina fueron atribuidos a los cartagineses y a los fenicios. Además, se han encontrado restos arqueológicos pertenecientes a la Edad del Cobre. Los principales minerales explotados fueron Ag, Cu y Au, especialmente en el gossan resultante de la oxidación de los sulfuros. Posteriormente, los romanos intensificaron la producción de Cu a gran escala. Se calcula que los romanos excavaron 750.000 toneladas de pirita y cobre entre los años 12 y 397, basándose en la cantidad de escorias encontradas. El tercer y último periodo de explotación comenzó en 1855, cuando la *Sabina Mining Company* obtuvo una concesión para explotar un área de 798 Km<sup>2</sup>, concesión que fue arrendada a *Mason & Barry*. Las personas dedicadas a la explotación de la mina crearon un pueblo típicamente minero donde se alojaban durante la realización de sus trabajos. En 1858 se construyó un ferrocarril que unía la mina de São Domingos con el puerto fluvial de Pomarão, en el río Guadiana, desde donde se transportaba el mineral hasta el Océano Atlántico. Entre 1871 y 1873 se construyeron diques para suministrar agua a la población y mantener los trabajos de la mina. Los efluentes ácidos procedentes del yacimiento (unos 2 hm<sup>3</sup> al año) fueron desviados a una red de canales y embalses para favorecer su eliminación a través de procesos de evaporación e infiltración, controlando así su descarga sobre el río Chanza (Quental, 2002). São Domingos fue considerada una de las áreas industriales más importantes de Europa, y entre 1859 y 1874 fue la primera mina en producción de cobre, cubriendo la mayor parte de la demanda de este metal en Gran Bretaña (Quental, 2002). Por razones económicas, la explotación de la mina terminó en 1966 cuando se agotaron las reservas de mineral. La mina fue cerrada oficialmente en 1968 y actualmente permanece abandonada. Se calcula que en total se llegaron a extraer

aproximadamente 25 millones de toneladas de mineral y se almacenaron más de 5 millones de toneladas de residuos. Estos residuos contienen metales pesados como Cu, Zn, Pb, Sb, Hg y Cd. Además, las aguas ácidas de mina aumentaron la movilidad de estos elementos favoreciendo la contaminación de suelos y sedimentos.

La mina de São Domingos es un yacimiento de cuerpo subvertical de una masa de sulfuros masivos y está compuesto por dos grupos de residuos mineros (Figura III.7.) (Álvarez Valero et al., 2008):

- a) Residuos acumulados en forma de escombrera:
  - Gossan (E3)
  - Rocas volcánicas encajantes (E4)
  - Pizarras (E5)
  
- b) Residuos industriales derivados de la explotación del mineral:
  - Escorias romanas (E2)
  - Escorias actuales (E1)
  - Óxidos de hierro (E8)
  - Escombreras ricas en fragmentos (E7)
  - Bloques de materiales piríticos (E6)
  - Cenizas de fundición
  - Tanques de decantación
  - Materiales derivados de procesos industriales



**Figura III.7.** Mapa geológico del área minera de São Domingos, incluyendo el mapa de los residuos mineros. Residuos mineros; E1, escorias actuales; E2, escorias romanas; E3, gossan; E4, rocas volcánicas encajantes; E5, pizarras; E6, bloques de materiales piríticos; E7, escombreras ricas en fragmentos; E8, óxidos de hierro. Vertederos e infraestructuras; F, materiales lixiviados; L, vertederos de la mina; UL, vertederos urbanos; AMD, áreas sin vegetación afectadas por el drenaje ácido de mina; LT, tanques de lixiviación; AW, aguas ácidas; FW, aguas no contaminadas.



Lo más llamativo de la zona es la mina a cielo abierto. A 5 km de la misma se encuentran los restos de la antigua fábrica metalúrgica de Achada do Gamo y a 15 km el puerto fluvial de Pomarão (Figura III.8.).



**Figura III.8.** Vista aérea del complejo minero de São Domingos (Fuente: proyecto MINEO, 1999).

### 2.2.3. Problemática ambiental asociada a la mina

La mina de São Domingos presenta un elevado índice de impacto ambiental según la clasificación de peligrosidad ambiental de las áreas mineras de la Faja Pirítica Ibérica (Matos y Martins, 2006). Este impacto es causado por el gran volumen de escombreras presentes en la zona, las cuales contienen concentraciones elevadas de un

gran número de elementos potencialmente tóxicos (Fe, Cu, Zn, Pb, Cd, Mn, As). El impacto visual originado por los grandes depósitos de escorias se suma al derivado de la intrusión realizada durante la explotación del mineral. En este yacimiento se desarrolló la excavación tanto subterránea como a cielo abierto. La primera originó un sistema complejo de galerías con profundos pasillos a más de 400 m de profundidad y en la explotación a cielo abierto se eliminaron más de 3 millones de m<sup>3</sup> de tierra en un área de 42.000 m<sup>2</sup>. Desde 1966 todo fue abandonado y los edificios están en ruinas. Actualmente las instalaciones repartidas por toda el área minera presentan distintos grados de degradación, con el consiguiente riesgo de derrumbamiento (Figura III.9.) Las viejas infraestructuras se encuentran rodeadas de vertederos formados por las escorias del mineral, restos de la construcción y sobre todo sedimentos provenientes de la escorrentía de estos materiales (Figura III.10.).

Las laderas permanecen sin vegetación debido a la acción de las aguas ácidas de mina y existen varios lagos y lagunas con coloreadas aguas ácidas. La retirada de algunos depósitos de escorias y basuras modificó la topografía de la zona, y las condiciones de equilibrio químico existentes favoreciendo el drenaje ácido. Aún hoy en día existen importantes volúmenes de escombreras con grandes concentraciones de metales como Cu, Pb, Zn, etc. (Batista, 2000).



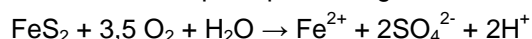
**Figura III.9.** Viejas infraestructuras presentes en la mina de São Domingos, en avanzado grado de degradación.



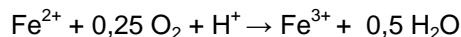
**Figura III.10.** Escombreras formadas por las escorias del mineral presentes en la zona minera.

Por lo general, la pirita es el mineral más abundante en los yacimientos de sulfuros polimetálicos. La oxidación de la pirita en medio acuoso se puede expresar mediante las siguientes reacciones (Singer y Stumm, 1970):

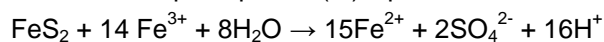
- Oxidación de la pirita por el oxígeno atmosférico disuelto en agua:



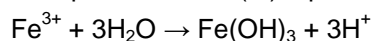
- Oxidación de Fe(II) por  $\text{O}_2$ :



- Oxidación de pirita por Fe (III) a pH menor de 3,5:



- Precipitación de Fe(III) a pH mayor de 3,5:



Existen diversos factores que pueden afectar a la oxidación de la pirita: el pH, la concentración de  $\text{O}_2$  y  $\text{Fe}^{3+}$ , la superficie específica de la pirita, la temperatura y energía de activación, la actividad bacteriana, etc. (Batista, 2000). A pH mayor de 3,5 la precipitación de ferrihidrata extrae  $\text{Fe}^{3+}$  de la solución. Si la concentración de  $\text{SO}_4^{2-}$  es suficientemente alta, el hierro férrico puede coprecipitar con los sulfatos dando lugar a minerales como jarosita (Pérez-López et al., 2007).

Además de la pirita también suelen encontrarse otros sulfuros como galena (PbS), esfarelita (ZnS), arsenopirita (AsFeS), calcopirita (CuFeS<sub>2</sub>), etc. que están expuestos en superficie y son susceptibles de ser oxidados en presencia de agua y oxígeno. La oxidación de los sulfuros genera un lixiviado muy contaminante caracterizado por una alta acidez y elevadas concentraciones de sulfatos (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), metales y metaloides como pueden ser Fe, Cu, Zn, Pb, Mn, As, etc. (Pérez-López, et. al., 2008).

El problema ambiental más importante derivado de la oxidación de los sulfuros es la generación del drenaje ácido de mina, uno de los principales problemas ambientales asociados a la minería metálica, ya que provoca la contaminación de las aguas superficiales y subterráneas del entorno (Jhonson y Hallberg, 2005) (Figura III.11.).

Aunque la actividad de extracción minera del yacimiento de São Domingos cesó hace más de cuarenta años, la contaminación del entorno continúa generándose, tanto por el lixiviado de las grandes masas de sulfuros polimetálicos expuestos en superficie, como por el lixiviado de productos asociados a la explotación como son las escombreras, restos de fundición, cenizas e incluso las excavaciones y galerías subterráneas relictas (Delgado et al., 2007).

Estudios recientes han demostrado que la mina portuguesa de São Domingos genera aguas ácidas tras 43 años de inactividad y sigue contaminando los cursos fluviales que desembocan en la presa del Chanza, la mayor reserva de agua potable de la provincia de Huelva (Álvarez Valero et al., 2008). La oxidación y la disolución de sulfuros siguen siendo procesos activos en la actualidad, ya que a pesar de que la mina está abandonada sigue activa desde el punto de vista de la contaminación. Álvarez Valero et al. (2008) señalaron que el impacto contaminante de la mina se renueva en ciclos anuales. En los periodos húmedos o de lluvia, los elementos contaminantes se re-disuelven y vuelven a generar acidez (pH 2,4). La principal fuente de contaminación de los suelos y del agua de los cursos superficiales de esta zona proviene del proceso de lixiviación de metales y metaloides de los residuos ricos en sulfuros.

Como ya se ha señalado anteriormente, el volumen de residuos acumulados en esta explotación minera es muy elevado. Gran parte de estos residuos son inaccesibles ya que se encuentran bajo el pueblo de São Domingos, pero su alto potencial de acidificación representa una alerta para la polución ambiental (Pérez-López et al., 2008).



**Figura III.11.** Aguas ácidas de mina derivadas de la oxidación de los sulfuros.

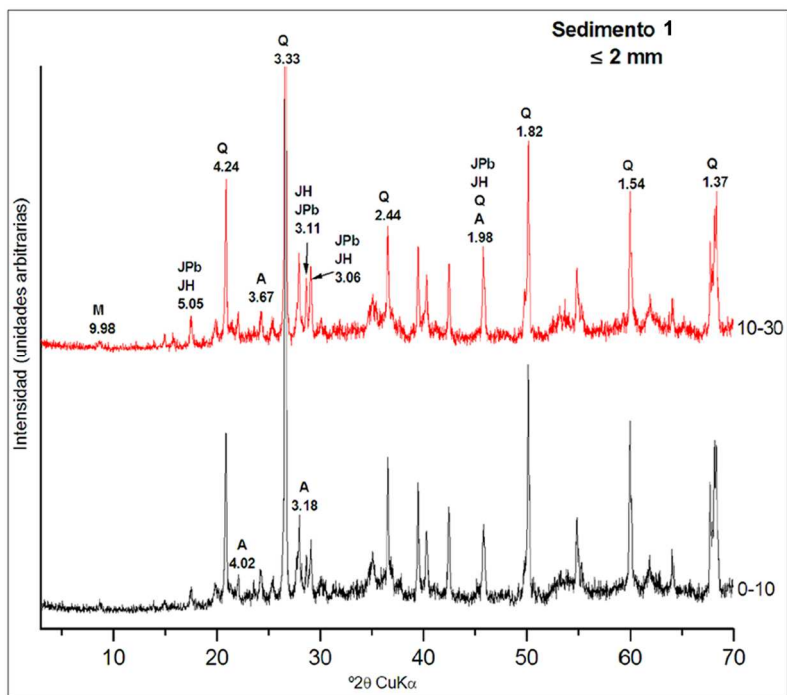
#### 2.2.4. Toma de muestras y caracterización de los sedimentos

##### 2.2.4.1. Toma de muestras

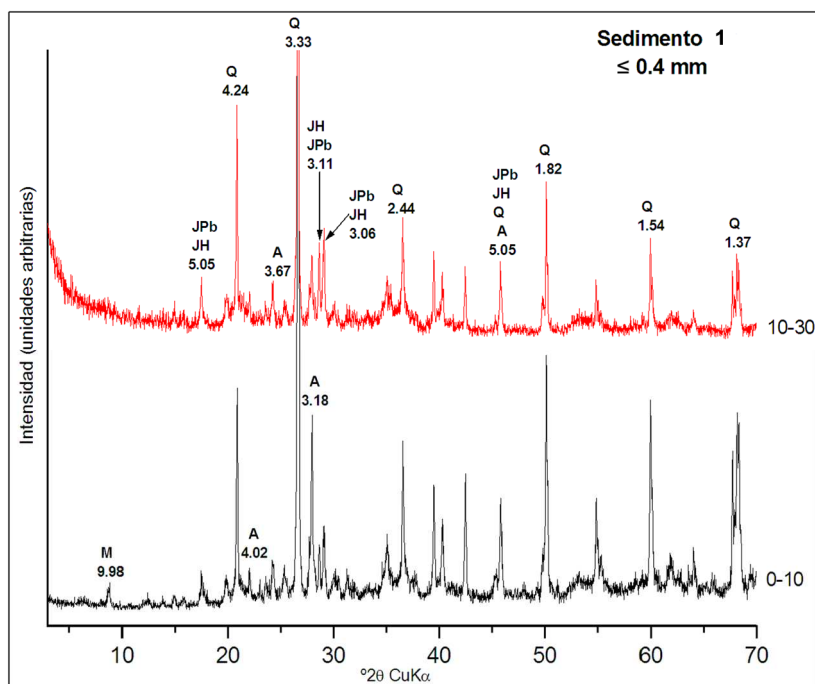
En marzo de 2008 se tomaron muestras de dos sedimentos con distintas características granulométricas (sedimento 1 y 2) ambos situados en las proximidades de una pequeña laguna que contenía agua ácida de la mina. Del sedimento 1, se tomaron muestras a dos profundidades, de 0 a 10 cm y de 10 a 30 cm y del 2, debido a la homogeneidad del material sólo se tomó muestra de los primeros 10 cm.

##### 2.2.4.2. Caracterización mineralógica

La composición mineralógica de ambos sedimentos fue identificada por difracción de rayos X. Del sedimento 1 se estudiaron las fracciones  $\leq 2$  mm y  $\leq 0,4$  mm, con el objetivo de conocer la variación de la composición mineralógica con el tamaño de partícula. Se obtuvieron difractogramas de polvo desorientado y en las Figuras III.12. y III.13. se encuentra representada la identificación cualitativa de las especies cristalinas presentes.



**Figura III.12.** Difractogramas de polvo desorientado de las muestras del sedimento 1 entre 0-10 y 10-30 cm (fracción ≤ 2 mm) de la mina de São Domingos. Los números indican los valores de  $d$  ( $\times 10^{-1}$  nm) de los picos principales. Q, cuarzo; A, albita; JH, hidroniojarosita; JPb, plumbojarosita; M, moscovita.



**Figura III.13.** Difractogramas de polvo desorientado de las muestras del sedimento 1 entre 0-10 y 10-30 cm (fracción ≤ 0,4 mm) de la mina de São Domingos. Los números indican los valores de  $d$  ( $\times 10^{-1}$  nm) de los picos principales. Q, cuarzo; A, albita; JH, hidroniojarosita; JPb, plumbojarosita; M, moscovita.

La composición mineralógica de las fracciones ≤ 2 mm y ≤ 0,4 mm de las muestras entre 0-10 y 10-30 cm del sedimento 1 es muy similar (Tabla III.2.). Está compuesta fundamentalmente de cuarzo y albita, acompañados de una pequeña proporción de hidroniojarosita y plumbojarosita. Se han identificado además, trazas de moscovita y caolinita, ésta última únicamente identificada en la fracción ≤ 0,4 mm. Conviene destacar que no hay diferencias apreciables en el contenido de ambas jarositas en todas estas muestras del sedimento 1.



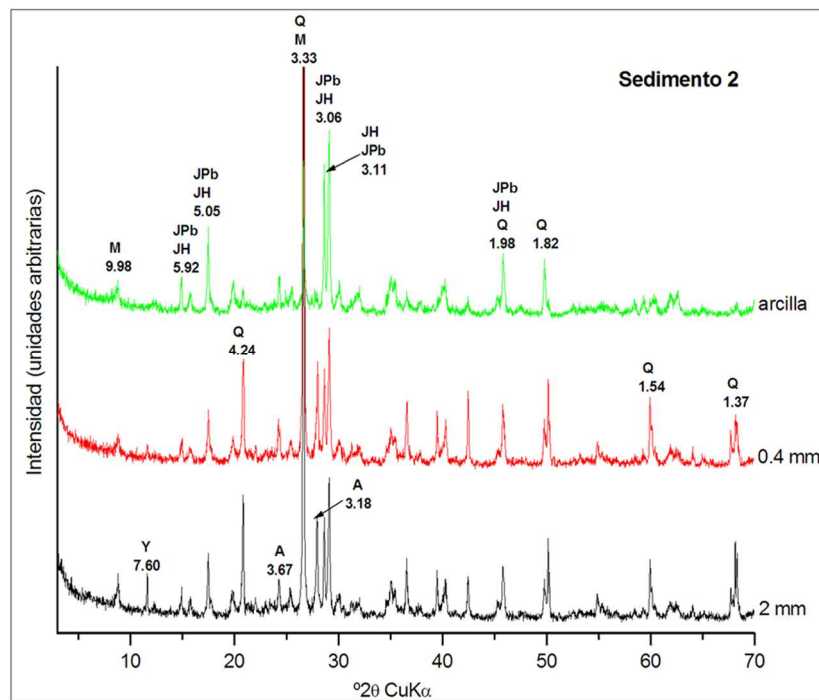
**Tabla III.2.** Composición mineralógica semi-cuantitativa (%) del sedimento 1.

Muestra	Fracción	Cuarzo	Albita	Hidroniojarosita	Plumbojarosita	Moscovita	Caolinita	Yeso
0-10 cm	≤ 2 mm	70	22	3	5	tr <sup>a</sup>	nd <sup>b</sup>	nd
10-30 cm	≤ 2 mm	60	26	6	7	tr	nd	nd
0-10 cm	≤ 0,4 mm	61	30	5	4	tr	tr	nd
10-30 cm	≤ 0,4 mm	64	21	7	7	tr	tr	tr

<sup>a</sup> tr, trazas.

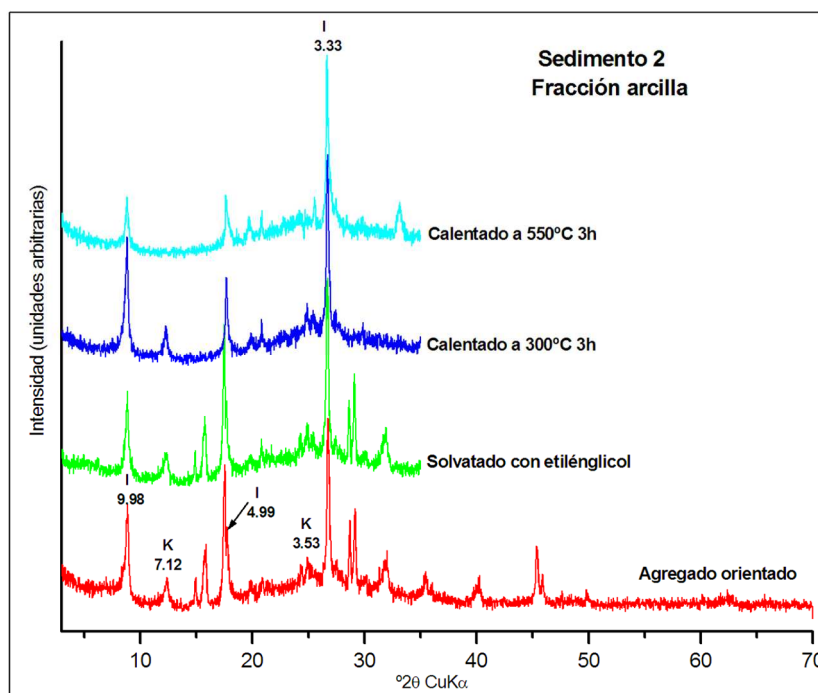
<sup>b</sup> nd, no detectado.

La composición mineralógica del sedimento 2 también fue identificada por difracción de rayos X, utilizando las fracciones ≤ 2 mm, ≤ 0,4 mm y ≤ 2 μm (Figura III.14.).



**Figura III.14.** Difractogramas de polvo desorientado de las muestras del sedimento 2 (fracciones ≤ 2 mm, ≤ 0,4 mm y ≤ 2 μm) de la mina de São Domingos. Los números indican los valores de  $d$  ( $\times 10^{-1}$  nm) de los picos principales. Q, cuarzo; A, albita; JH, hidroniojarosita; JPb, plumbojarosita; M, moscovita; Y, yeso.





**Figura III.15.** Difractogramas de agregados orientados de la fracción  $\leq 2 \mu\text{m}$  del sedimento 2 de la mina de São Domingos. Los números indican los valores de  $d$  ( $\times 10^{-1}$  nm) de los picos principales de los filosilicatos. I, illita; K, caolinita.

Las fracciones  $\leq 2 \text{ mm}$  y  $\leq 0,4 \text{ mm}$  del sedimento 2 (Tabla III.3.) contienen fundamentalmente cuarzo y albita, acompañados de plumbojarosita e hidroniojarosita, ambos en una proporción considerable. Completa la asociación mineralógica la illita que se encuentra en pequeña proporción en ambas fracciones. Se ha identificado además yeso, en una proporción muy baja, y trazas de caolinita, este último filosilicato presente exclusivamente en la fracción  $\leq 0,4 \text{ mm}$ .

En la fracción arcilla (Tabla III.3.), el componente fundamental es la mica dioctaédrica illita, destacando como ocurría en las otras fracciones la elevada proporción de las jarositas. Caolinita y cuarzo están presentes, pero en una proporción menor. En todas las fracciones del sedimento 2 se observa que el contenido de plumbojarosita es mayor que el de hidroniojarosita.

**Tabla III.3.** Composición mineralógica semi-cuantitativa (%) del sedimento 2.

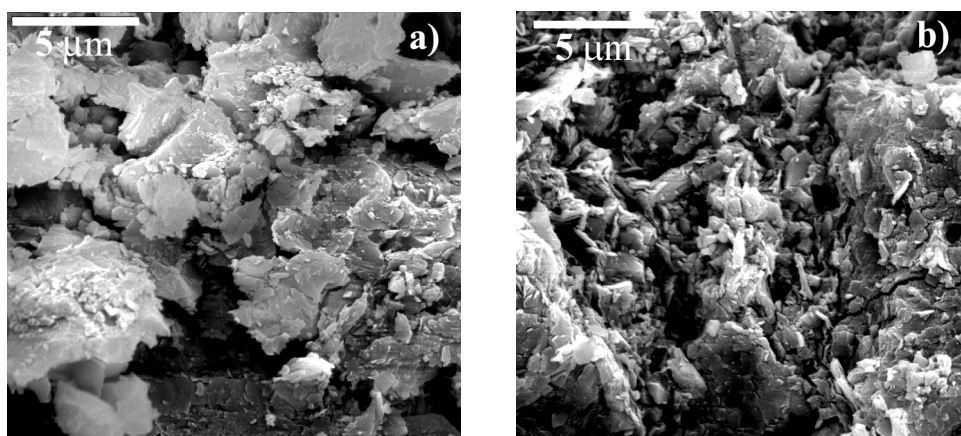
Fracción	Cuarzo	Albita	Hidroniojarosita	Plumbojarosita	Illita	Caolinita	Yeso
≤ 2 mm	46	21	9	14	7	nd <sup>a</sup>	3
≤ 0,4 mm	46	22	10	14	6	tr <sup>b</sup>	1
≤ 2 μm	12	nd	8	13	56	11	nd

<sup>a</sup> nd, no detectado.

<sup>b</sup> tr, trazas.

#### 2.2.4.3. Observaciones por microscopía electrónica de barrido (SEM)

La morfología de los sedimentos 1 y 2 se puede observar en la Figura III.16., en la que se aprecian diferencias relacionadas con el tamaño de partícula de los constituyentes minerales de las muestras.



**Figura III.16.** Imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido. (a) sedimento 1 y (b) sedimento 2 de la mina de São Domingos.

## 2.2.4.4. Caracterización físico-química

En ambos tipos de sedimentos se determinó el contenido total de Fe, S, Mn, Cu, Pb, Zn y As (Tabla III.4.). Se puede observar que con el aumento de la profundidad aumenta apreciablemente el contenido de Pb y As en el sedimento 1. Existen diferencias considerables entre la composición elemental de los sedimentos 1 y 2, siendo el 2 el que presenta la mayor concentración de Pb, As y Zn, por lo que este último fue elegido para la realización de los experimentos posteriores de enmienda con los subproductos industriales.

**Tabla III.4.** Contenido total de determinados elementos en los sedimentos de la mina de São Domingos.

	Fe	S	Mn	Cu	Pb	Zn	As	Ni
	— g kg <sup>-1</sup> —		mg kg <sup>-1</sup>					
Sedimento 1 (0-10)	107,0	9,6	157,1	219,1	1.667,7	120,6	2.682,7	44,8
Sedimento 1 (10-30)	125,4	14,1	145,5	254,0	2.052,2	117,9	3.066,8	35,1
Sedimento 2	100,6	26,2	113,9	268,7	5.421,2	219,1	4.877,9	22,9

En la Tabla III.5. se resumen las características físicas y químicas del sedimento 2. El sedimento presenta un pH ácido, con un valor de 3,3 y un contenido en materia orgánica muy bajo. El catión que domina el complejo de cambio es el K<sup>+</sup>. Posee un alto contenido en Fe y S y de los elementos tóxicos analizados destacan las elevadas concentraciones de Pb y As. Su textura se caracteriza por estar dominada por la fracción limo.

**Tabla III.5.** Características físicas y químicas del sedimento 2 de la mina de São Domingos.

pH <sub>a</sub> <sup>a</sup>	CE	CO <sup>b</sup>	Arena	Limo	Arcilla	Ca <sup>2+c</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Al <sub>ox</sub> <sup>d</sup>	Fe <sub>ox</sub>	Si <sub>ox</sub>	Mn <sub>ox</sub>
	mS cm <sup>-1</sup>	g kg <sup>-1</sup>	g kg <sup>-1</sup>	g kg <sup>-1</sup>	g kg <sup>-1</sup>	g kg <sup>-1</sup>	cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup>	g kg <sup>-1</sup>	g kg <sup>-1</sup>	g kg <sup>-1</sup>	mg kg <sup>-1</sup>	mg kg <sup>-1</sup>	mg kg <sup>-1</sup>
3,3	0,2	3,9	268	400	332	0,4	0,3	0,4	0,6	4.625,5	18.176,4	1.720,6	48,5

<sup>a</sup> pH<sub>a</sub>, pH en agua.

<sup>b</sup> carbono orgánico por digestión húmeda.

<sup>c</sup> extraído con NH<sub>4</sub>OAc 1 M.

<sup>d</sup> extraído con oxalato amónico 0,2 M + ácido oxálico 0,2 M a pH 3.

### 3. LOS SUBPRODUCTOS INDUSTRIALES

#### 3.1. Fosfoyeso

El fosfoyeso (FY) es un subproducto sólido de la industria de los fertilizantes, que se obtiene en la producción de ácido fosfórico a partir de rocas fosfatadas, constituidas básicamente por apatito y con un contenido de humedad del orden del 20% (Alcordero y Rechcigl, 1993). Su contenido en P es uno de los motivos que le hace ser más beneficioso que el yeso de mina para la enmienda de suelos ácidos, dada la baja disponibilidad de este macronutriente en estos suelos (Espejo et al., 1993). Este subproducto presenta un pH ácido y puede contener cantidades variables de radionucleidos naturales, presentes en la roca original (Miller, 1995; El-Mrabet et al., 2003).

La muestra de fosfoyeso utilizada en esta Tesis Doctoral contiene además de Ca y sulfato, concentraciones apreciables de aniones fosfato y fluoruro (Tabla III.6.). En cuanto a los elementos traza, Ba, Cr y Zn son los que presentan mayor concentración respecto al resto de los elementos analizados. Sin embargo, el contenido de elementos tóxicos en este subproducto y en el resto de los utilizados en el trabajo, es mucho menor que el límite establecido por la Comunidad Europea (European Community, 1986) para el uso de lodos como fertilizantes y no constituye riesgo medioambiental alguno en las dosis empleadas normalmente en agricultura.

En el estudio mineralógico realizado por difracción de rayos X, el yeso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) es el componente principal del fosfoyeso presente en un 95%, que va acompañado de una pequeña proporción de cuarzo (5%) (Figura III.17.). Se realizaron también observaciones de la muestra de fosfoyeso mediante microscopía electrónica de barrido, observándose con claridad los cristales tabulares típicos del yeso (Figura III.19.).

#### 3.2. Espuma de azucarería

La espuma de azucarería (EA) es un residuo de la industria de extracción del azúcar a partir de la remolacha, y se obtiene cuando el jugo de la misma se purifica floculando la materia coloidal con una solución de caliza ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), seguida de un tratamiento con  $\text{CO}_2$ . Las sustancias separadas de este modo son las llamadas espumas, que son tratadas en unos filtros prensa, de los que salen ya con un contenido bajo de humedad y susceptibles de uso inmediato (Espejo, 2001). Su composición química varía según la composición de la caliza original y de los procedimientos

industriales utilizados para obtener el producto, pero siempre es rica en carbonato cálcico de grano fino. Además, contiene trazas de óxido de calcio y algunos nutrientes esenciales como Mg y P (López et al., 2001).

En la muestra de espuma utilizada, el Ca es el elemento mayoritario (Tabla III.6.) y en relación con los elementos traza Ba, Cr y Zn son los que presentan mayor concentración respecto al resto de elementos analizados.

El estudio mineralógico de la espuma por difracción de rayos X (Figura III.18.) indica que está constituida fundamentalmente por  $\text{CaCO}_3$  (93%), una pequeña proporción de cuarzo (5%) y trazas de CaO (2%).

Los cristales de carbonato cálcico se encuentran formando agregados de pequeños granos, como se puede observar en la Figura III.19. El correspondiente espectro de energía dispersiva de rayos X indica el contenido elevado de Ca presente en este subproducto.

### 3.3. Yeso rojo

El yeso rojo (YR), también conocido como yeso de titanio, es un residuo procedente de la industria productora del dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ), producto utilizado en la elaboración de pinturas. En el proceso de producción, el  $\text{TiO}_2$  es extraído de la ilmenita con ácido sulfúrico y el ácido resultante es neutralizado con carbonato cálcico, dando lugar a un subproducto rico en yeso de color rojizo, debido a los óxidos de hierro que contiene como impurezas.

La muestra de yeso rojo utilizada en esta Tesis Doctoral contiene una elevada proporción de sulfato y calcio y abundante Fe y Ti. En cuanto a los elementos tóxicos, Zn, Cr y Ni son los que se encuentran en mayor concentración (Tabla III.6.).

En el estudio mineralógico del yeso rojo destaca la presencia de yeso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) en un 93%, acompañado de maghemita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 6%) y rutilo ( $\text{TiO}_2$ , 1%) (Figura III.17.). El residuo de la muestra de yeso rojo después de la disolución del yeso, indicó que estaba formado exclusivamente de óxidos de Fe y Ti (maghemita, 85%; rutilo, 13% y anatasa 2%) (Figura III.17.). En las observaciones por microscopía electrónica de barrido se observaron pequeños cristales en forma de aguja de yeso, destacando la presencia de Fe y Ti en el espectro de energía dispersiva de rayos X de la muestra (Figura III.19.).

### 3.4. Cenizas de combustión de biomasa

Las cenizas de combustión de biomasa (CCB) proceden del proceso de fabricación de la pasta de celulosa y suelen contener una proporción considerable de materia orgánica y óxidos de Fe amorfos. Los principales productos residuales resultantes del proceso de producción de la celulosa son los procedentes de la madera, corteza y lignina, que se recuperan e incineran para generar vapor de agua y energía eléctrica. Durante esta incineración se originan cenizas que se acumulan en el electrofiltro de la caldera de biomasa.

La muestra de cenizas utilizada en esta Tesis Doctoral presenta un pH básico y está constituida básicamente por Ca y Si. En cuanto a los elementos tóxicos, Zn y Ni son los que presentan mayores concentraciones (Tabla III.6.).

En el análisis mineralógico de las cenizas destaca la presencia de  $\text{SiO}_2$  (91%), con una pequeña proporción de  $\text{CaCO}_3$  (6%) y trazas de hidróxido cálcico ( $\text{Ca(OH)}_2$ , 2%) y feldespatos (1%) (Figura III.18.). La utilización de la microscopía electrónica de barrido permitió observar que este subproducto se encuentra formado por pequeños granos organizados al azar, destacando la presencia de Ca y Si en su composición química obtenida por espectrometría de energía dispersiva de rayos X (Figura III.19.).

**Tabla III.6.** Composición química de los subproductos empleados.

	EA <sup>a</sup>	FY	YR	CCB
/g kg <sup>-1</sup>				
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,4	14,8	8,3	60,1
CaO	424	305	248	171
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	5,3	0,2	128	16,3
K <sub>2</sub> O	3,0	0,1	0,2	32,0
MgO	18,6	0,1	8,2	30,0
MnO	0,3	< 0,1	3,8	6,3
Na <sub>2</sub> O	0,9	31,7	0,7	15,4
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	14,6	69,0	0,8	11,9
SiO <sub>2</sub>	30,8	17,9	4,9	353
TiO <sub>2</sub>	0,3	0,2	60,2	20,2
F <sup>-</sup>	< 0,1	3,3	<0,03	< 0,1
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	81,4	534	425	36,9
PC <sup>b</sup>	464	221	205	252
pH <sub>a</sub>	9,6	3,1	7,8	8,8
CO <sup>c</sup>	49	1	- <sup>d</sup>	37
/mg kg <sup>-1</sup>				
As	< 2,5	< 2,5	10,3	7,08
B	< 2,5	< 2,5	6,4	< 2,5
Ba	53,3	112	13,9	396
Be	< 0,4	< 0,4	< 2,4	1,31
Cd	< 0,4	2,9	< 2,4	< 0,4
Co	0,9	< 0,4	12,1	5,3
Cr	13,5	8,7	95,2	36,9
Cu	12,0	5,2	17,1	45,8
Mo	< 0,4	1,9	5,4	8,68
Ni	5,19	2,9	61,7	177
Pb	3,05	2,2	28,1	79,0
Se	< 2,5	< 2,5	< 2,4	< 2,5
Zn	19,3	7,3	388	204

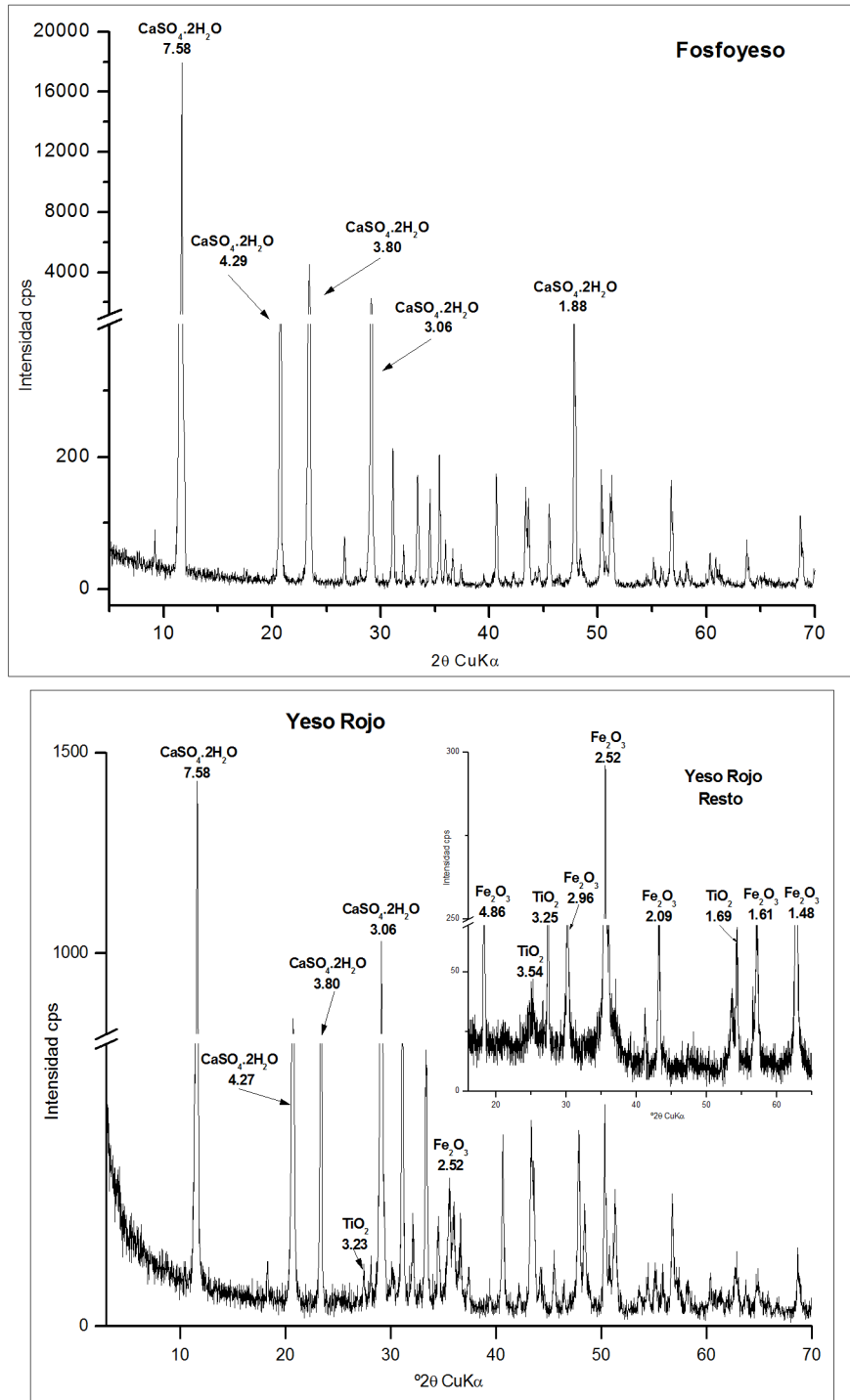
<sup>a</sup> EA, espuma de azucarería; FY, fosfoyeso; YR, yeso rojo; CCB, cenizas de la combustión de biomasa.

<sup>b</sup> PC, pérdida por combustión (45 - 1000 °C).

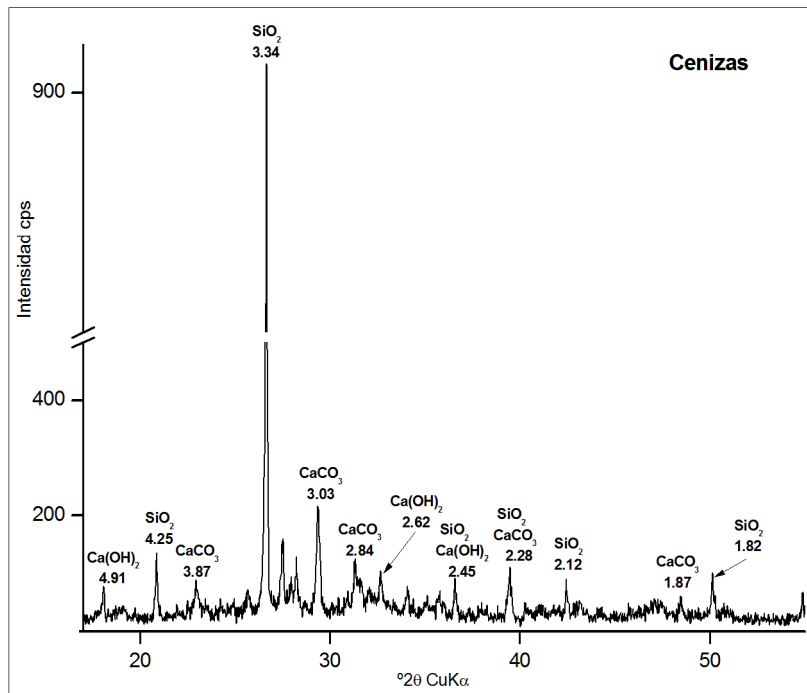
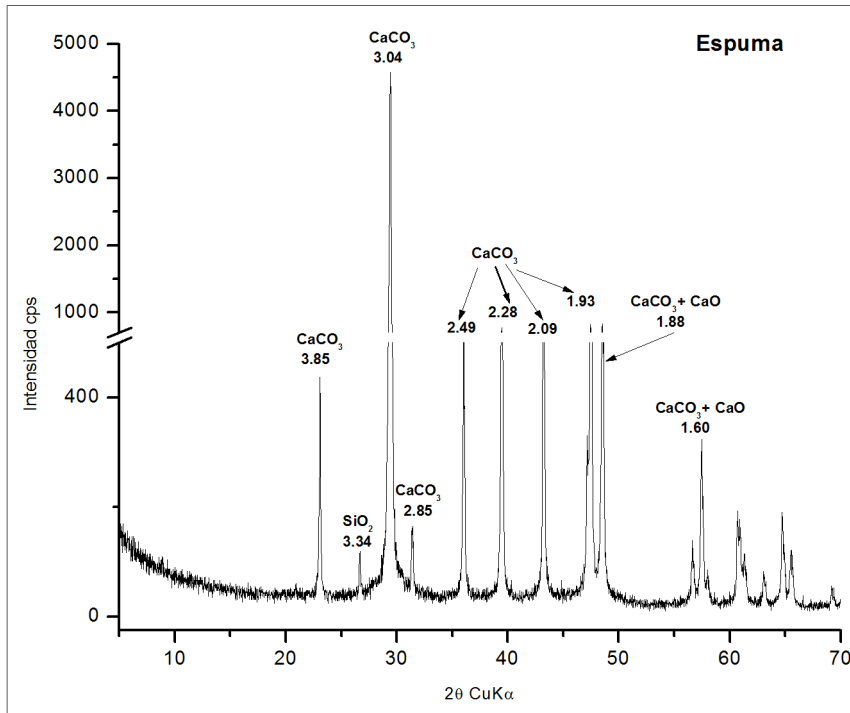
<sup>c</sup> CO, carbono orgánico.

<sup>d</sup> -, no detectado.

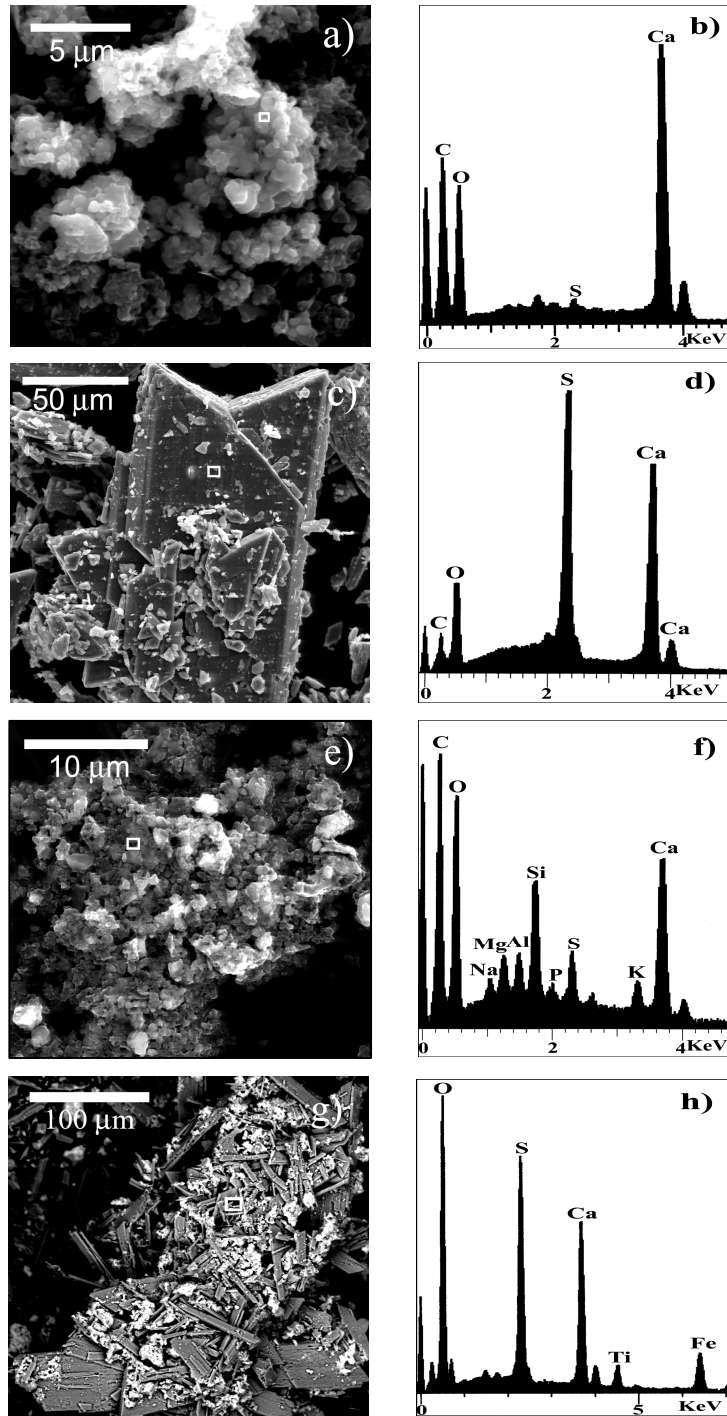




**Figura III.17.** Difractogramas de polvo desorientado del fosfoyeso, yeso rojo y del residuo del yeso rojo después de la disolución del yeso.



**Figura III.18.** Difractogramas de polvo desorientado de la espuma de azucarería y de las cenizas de combustión de biomasa.



**Figura III.19.** Imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido con sus correspondientes espectros de energía dispersiva de rayos X. (a) y (b) espuma de azucarería; (c) y (d) fosfoyeso; (e) y (f) cenizas de la combustión de biomasa; (g) y (h) yeso rojo.

#### 4. BIBLIOGRAFÍA

- Abreu, M.M., Tavares, M.T., Batista, M.J., 2008. Potential use of *Erica andevalensis* and *Erica australis* in phytoremediation of sulphide mine environments: São Domingos. Portugal Journal of Geochemical Exploration 96, 210-222.
- Aguilar-Carrillo, J., Barrios, L., Garrido, F., García-González, M.T., 2007. Effects of industrial by-products amendments on As, Cd and Tl retention/release in an element-spiked acidic soil. Applied Geochemistry 22, 1515-1529.
- Aguilar-Carrillo, J., Garrido, F., Barrios, L., García-González, M.T., 2006. Sorption of As, Cd and Tl as influenced by industrial by-products applied to an acidic soil: equilibrium and kinetic experiments. Chemosphere 65, 2377-2387.
- Aguilar-Carrillo, J., Garrido, F., Barrios, L., García-González, M.T., 2009. Induced reduction of the potential leachability of As, Cd and Tl in an element-spiked acid soil by the application of industrial by-products. Geoderma 149, 367-372.
- Alcordero, I.S., Rechcigl, J.E., 1993. Phosphogypsum in agriculture: a review. Advances in Agronomy 49, 55-118.
- Álvarez Valero, A.M., Pérez-López, R., Matos, J., Capitán, M.A., Nieto, J.M., Sáez, R., Delgado, J., Caraballo, M., 2008. Potential environmental impact at São Domingos mining district (Iberian Pyrite Belt, SW Iberian Peninsula): evidence from a chemical and mineralogical characterization. Environmental Geology 55, 1797-1809.
- Batista, M.J., 2000. MINEO project, Environmental State in the Portuguese Test Site: S. Domingos Mine: Past and Present. Instituto Geológico y Minero.
- Campbell, G.S., Jackson, R.D., Mortland, M.M., Nielsen, D.R., 1986. Methods of Soil Analysis: Part 1- Physical and Mineralogical Methods, Soil Science Society of America, Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- Chen, M., Ma, L.Q., 2001. Comparison of three aqua regia digestion methods for twenty florida soils. Soil Science Society of America Journal 65, 491-499.

- Chung, F.H., 1974. Quantitative interpretation of X-ray diffraction patterns of mixtures. II. Adiabatic principle of X-ray diffraction analysis of mixtures. *Journal of Applied Crystallography* 7, 529-531.
- Delgado, J., Nieto, J.M., Capitán, M.A., Sarmiento, A.M., Condesso De Melo, M.T., Barrosinho, J., 2007. Características físico-químicas de las aguas superficiales afectadas por drenaje ácido de minas de la Faja Pirítica Ibérica en el sector meridional de la cuenca del Guadiana (suroeste de la Península Ibérica). *Geogaceta* 42, 55-58.
- El-Mrabet, R., Abril, J.M., Periañez, R., Manjón, G., García-Tenorio, R., Delgado, A., Andreu, L., 2003. Phosphogypsum amendment effect on radionuclide content in drainage water and marsh soils from southwestern Spain. *Journal of Environmental Quality* 32, 1262-1268.
- Espejo, R., 1978. Estudio del perfil edáfico y caracterización de las superficies tipo raña del sector Cañamero Horcajo de los montes. Tesis Doctoral, ETSI Agrónomos, Madrid)
- Espejo, R., 1985. The ages and soils of two levels of "raña" surfaces in central Spain. *Geoderma* 35, 223-239.
- Espejo, R., Díaz, M.C., Santano, J., 1993. Factores limitantes de la productividad en las formaciones tipo raña de Extremadura central. La raña en España y Portugal. Pinilla, A. Madrid, Monografía CCMA, CSIC, 97-102.
- Espejo, R., 2001. El uso de la espuma de azucarería, fosfoyeso, y residuos dolomíticos de convertidor (RDC) como enmendantes de suelos ácidos. Actas I Encuentro Internacional sobre Gestión de Residuos en el Ambito Rural Mediterráneo, Pamplona.
- European Community, 1986. Council directive 86/278/EEC on the use of sewage sludge in agriculture. *Official Journal of the European Communities*, Luxembourg L181, 6-12.
- Garrido, F., Illera, V., Vizcayno, C., García-González, M.T., 2003. Evaluation of industrial by-products as soil acidity amendments: chemical and mineralogical implications. *European Journal of Soil Science* 54, 411-422.

- Garrido, F., Illera, V., García-González, M.T., 2005. Effect of the addition of gypsum and lime-rich industrial by-products on Cd, Cu and Pb availability and leachability in metal-spiked acid soils. *Applied Geochemistry* 20, 397-408.
- Illera, V., Garrido, F., Serrano, S., García-González, M.T., 2004a. Immobilization of the heavy metals Cd, Cu, and Pb in an acid soil amended with gypsum and lime-rich industrial by-products. *European Journal of Soil Science* 55, 135-145.
- Illera, V., Garrido, F., Vizcayno, C., García-González, M.T., 2004b. Field application of industrial by-products as Al toxicity amendments: chemical and mineralogical implications. *European Journal of Soil Science* 55, 681-692.
- Jhonson, D.B., Hallberg, K.B., 2005. Acid mine drainage remediation options: a review. *Science of the Total Environment* 338, 3-14.
- López, A., Vidal, M., Blázquez, R., Urbano, P., 2001. Differential effects of lime and sugar foam waste on the mineral composition and forage productivity of an acid soil. *Agrochimica* 45, 89-98.
- Mackay, R., Cooper, T.A., Metcalfe, A.V., O'Connell, P.E., 1996. Contaminant transport in heterogeneous porous media: a case study. 2. Stochastic modelling. *Journal of Hydrology* 175, 429-452.
- Mariscal-Sancho, I., Espejo, R., Peregrina, F., 2009. Potentially toxic effects of phosphogypsum on paleoecology in western Spain. *Soil Science Society of America Journal* 73, 146-153.
- Matos, J.X., Martins, L.P., 2006. Reabilitação ambiental de áreas mineiras do sector português da Faixa Piritosa Ibérica: estado da arte e perspectivas futuras. *Boletín Geológico y Minero* 117, 289-304.
- Miller, W.P., 1995. Environmental considerations in land application of by-product gypsum. In: Karlen, D.L., Wright, R.J., Kemper, W.O. (Eds). *Agricultural utilization of urban and industrial by-products*. ASA Special Publications, Madison, WI, pp. 183-208.

- Peregrina, F., Mariscal, I., Ordóñez, R., González, P., Terefe, T., Espejo, R., 2008. Agronomic implications of converter basic slag as a magnesium source on acid soils. *Soil Science Society of America Journal* 72, 402-411.
- Peregrina, F., Mariscal, I., Terefe, T., Ordóñez, R., Espejo, R., 2007a. Soil solution dynamics into palexerult amended with gypsum and lime by-products: a laboratory test. *Soil Science* 172, 366-377.
- Peregrina, F., Mariscal, I., Terefe, T., Ordóñez, R., Espejo, R., 2007b. Aluminium, fluorine and sulfate species dynamics in the soil solution of a palexerult amended with lime and gypsum by-products. *Soil Science* 172, 639-650.
- Pérez-López, R., Nieto, J.M., Ruiz De Almodóvar, G., 2007. Immobilization of toxic elements in mine residues derived from mining activities in the Iberian Pyrite Belt (SW Spain): Laboratory experiments. *Applied Geochemistry* 22, 1919-1935.
- Pérez-López, R., Álvarez-Valero, A.M., Nieto, J.M., Sáez, R., Matos, J.X., 2008. Use of sequential extraction procedure for assessing the environmental impact at region scale of the São Domingos Mine (Iberian Pyrite Belt). *Applied Geochemistry* 23, 3452-3463.
- Quental, L., Bourguignon, A., Sousa, A.J., Batista, M.J., Brito, M.G., Tavares, T., Abreu, M.M., Vairinho, M., Cottard, F., 2002. MINEO Southern Europe environment test site. Contamination impact mapping and modelling, Final Report. IST-1999-10337.
- Schultz, L.G., 1964. Quantitative interpretation of mineralogical composition from X-ray and chemical data for the Pierre Shale. *US Geological Survey Professional Paper* 391-C, C1-C31.
- Singer, P.C., Stumm, W., 1970. Acidic mine drainage: the rate-determining step. *Science* 167, 1121-1123.
- Sposito, G., 1984. The future of an illusion: Ion activities in soil solutions. *Soil Science Society of America Journal* 48, 531-536.
- Tavares, M.T., Abreu, M.M., Vairinho, M.M., Sousa, A.J., Quental, L., 2009. Geochemical behaviour of trace elements in the surroundings of Mina de S. Domingos, Alentejo: Tapada and Telheiro sites. *Revista de Ciências Agrárias* 32, 182-194.

Thomas, G.W., 1982. Exchangeable cations. In: Page, A.L. (Ed). Methods of Soil Analysis. Part 2. Chemical and Microbiological Properties. American Society of Agronomy, Madison, WI, pp. 159-164.

Walkley, A. Black, A.I., 1934. An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter, and a proposed modification of the chromic acid titration method. Soil Science 37, 29-38.



#### IV. EVALUACIÓN DEL USO DE SUBPRODUCTOS INDUSTRIALES PARA LA REDUCCIÓN DE LA LIXIVIABILIDAD POTENCIAL DE Pb, Zn y Ni EN UN SUELO ÁCIDO

---

1. RESUMEN	68
2. INTRODUCCIÓN	69
3. MATERIALES Y MÉTODOS	70
3.1. Procedimiento de contaminación	70
3.2. Procedimiento de incubación	71
3.3. Experimentos de lixiviación	72
3.4. Observaciones por microscopía electrónica de barrido (SEM)	73
3.5. Análisis estadístico	73
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	74
4.1. Efecto de los tratamientos en la lixiviabilidad de los metales	74
4.2. Identificación de los tratamientos más efectivos	77
4.3. Mecanismos de sorción de los metales después de los tratamientos EA <sub>2</sub> y (YR+CCB) <sub>2</sub> : Observaciones por SEM	80
5. CONCLUSIONES	84
6. BIBLIOGRAFÍA	85

El contenido de este Capítulo forma parte de la publicación:

**Potential use of gypsum and lime rich industrial by-products for induced reduction of Pb, Zn and Ni leachability in an acid soil.**

M.P. Rodríguez-Jordá, F. Garrido y M.T. García-González.

Journal of Hazardous Materials.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.10.074>

## 1. RESUMEN

En este Capítulo se evalúa el uso de cuatro subproductos industriales (fosfoyeso (FY), yeso rojo (YR), espuma de azucarería (EA) y cenizas de la combustión de biomasa (CCB)) para reducir la movilidad y biodisponibilidad de Pb, Zn y Ni en un suelo ácido contaminado en condiciones de laboratorio. Los tratamientos fueron aplicados como enmiendas simples, dobles y triples y cada uno de ellos en dos dosis distintas. Se realizaron una serie de experimentos de incubación y lixiviación y se estimó la efectividad de los tratamientos dependiendo del comportamiento de los elementos tóxicos en respuesta a la adición de un agente quelante (solución DTPA) o a una ligera acidificación (ácido acético a pH 4,93). Aunque la mayoría de los tratamientos provocaron una disminución significativa en la lixivabilidad de alguno de los metales, sólo dos de ellos fueron efectivos para la retención conjunta de los tres metales. Los tratamientos más efectivos para reducir la lixivabilidad de Pb, Zn y Ni en los dos procedimientos de extracción fueron identificados mediante Análisis de Componentes Principales y Análisis Cluster K-medias. Los dos tratamientos seleccionados fueron EA y YR+CCB, ambos en la mayor dosis aplicada. Se identificaron distintos mecanismos de sorción implicados en la reducción de la lixivabilidad de los metales, mediante la utilización de microscopía electrónica de barrido (SEM-BSE y SEM-EDS). En las muestras tratadas con EA, los tres metales se encontraron asociados a formaciones masivas de polímeros hidroxialumínicos depositados sobre filosilicatos y/o partículas de materia orgánica. En las muestras tratadas con YR+CCB, Pb y Zn, así como trazas de Ni, se encontraron incluidos en los óxidos de Fe y Ti. Además, en estas muestras se identificaron concentraciones significativas de S, indicando que los metales también podrían haber quedado retenidos mediante la formación de complejos ternarios metal-sulfato.

## 2. INTRODUCCIÓN

Diferentes subproductos industriales han sido evaluados como posibles enmendantes para la retención *in situ* de metales pesados en suelos contaminados. Algunos ejemplos de estos subproductos incluyen la aplicación de lodos de aguas residuales (Merrington et al., 2003), beringita, un aluminosilicato modificado producido en la combustión de residuos de la industria del carbón (Lombi et al., 2003), residuos de la industria del acero (Geebelen et al., 2002), barro rojo, residuo de la industria de extracción del aluminio a partir de la bauxita (Garau et al., 2007), etc.

Los episodios contaminantes del suelo son, por lo general, difíciles de controlar debido al diferente comportamiento geoquímico de los elementos tóxicos implicados (Guo et al., 2006). Además, la composición química y mineralógica específica de los enmendantes hace que éstos sólo sean efectivos para un determinado elemento tóxico. Por ello, es necesario encontrar nuevos tratamientos, aplicados como enmiendas aisladas o en combinación, capaces de reducir la movilidad de más de un contaminante. Estos tratamientos pueden producir cambios en el pH y otros parámetros del suelo y potenciar así su capacidad natural de retención de elementos tóxicos en los oxihidróxidos de Al, Fe y Mn, en los polímeros de Al o en la superficie de los minerales de la arcilla (Hamon et al., 2002).

Los objetivos de este Capítulo se pueden resumir en: (1) evaluar el uso potencial de cuatro subproductos industriales (fosfoyeso (FY), yeso rojo (YR), espuma de azucarería (EA) y cenizas procedentes de la combustión de biomasa (CCB)) aplicados como enmiendas simples, dobles y triples, para producir la inmovilización de Pb, Zn y Ni en un suelo ácido contaminado en el laboratorio, (2) identificar los tratamientos más efectivos para reducir, tanto la lixiviabilidad como la disponibilidad, del conjunto de elementos tóxicos, y (3) identificar los posibles mecanismos de sorción a través de los cuales los metales quedan retenidos en la matriz del suelo como resultado de los tratamientos seleccionados.

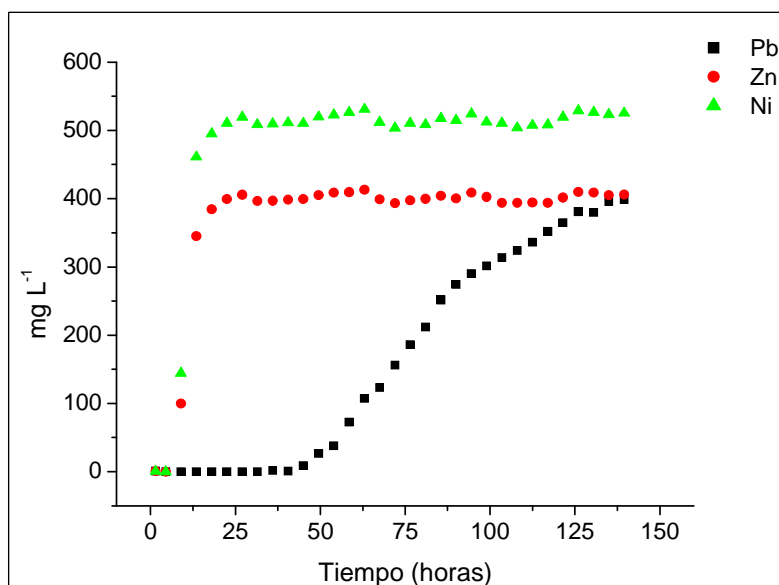
### 3. MATERIALES Y MÉTODOS

#### 3.1. Procedimiento de contaminación

Muestras de la fracción  $\leq 2$  mm del horizonte Ap del suelo de Cañamero fueron secadas al aire y empaquetadas homogéneamente, a una densidad de  $1,25 \text{ g cm}^{-3}$ , en columnas cilíndricas de PVC de 6,3 cm de diámetro y 20 cm de longitud. Para evitar flujos preferenciales, previamente se cubrió el interior de las paredes de las columnas con una fina capa de vaselina. La masa de suelo empaquetada (514 g por columna) fue calculada en función de la masa requerida para los experimentos posteriores. Se pasó por las columnas una solución de  $\text{NaNO}_3$  0,05 M a flujo constante ( $30 \text{ ml h}^{-1}$ ), hasta conseguir un estado del flujo estacionario en condiciones de insaturación hídrica. A continuación, se añadió a la superficie de las columnas a flujo constante un frente de una solución trimetálica (4 L de solución por columna) conteniendo  $500 \text{ mg L}^{-1}$  de Pb, Zn y Ni. Esta solución fue obtenida a partir de las sales de calidad analítica,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  y  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Con el fin de mantener una fuerza iónica similar a la de la solución del suelo, esta solución fue preparada utilizando  $\text{NaNO}_3$  0,05 M como electrolito de fondo.

Los lixiviados de las columnas se recogieron en intervalos regulares de tiempo utilizando un colector de fracciones automatizado, lo que permitió monitorizar el avance de los frentes de metales y determinar cuando el suelo había alcanzado su máxima capacidad de sorción de metales en las condiciones hidrodinámicas experimentales impuestas. Estos lixiviados fueron acidificados ( $\text{pH} \approx 2$ ) con  $\text{HNO}_3$  al 65% y almacenados a  $4 \text{ }^\circ\text{C}$  hasta la determinación de Pb, Zn y Ni mediante ICP-OES. La representación de las curvas de lixiviación de los tres metales, aseguró que la concentración de metal añadida había sido suficiente para que el suelo alcanzara la máxima retención de los tres cationes (Figura IV.1.). Se apreciaron diferencias de movilidad entre los tres metales, observándose un retardo en la salida del Pb con respecto al Zn y Ni.

Una vez finalizado el proceso de contaminación, se eliminaron los primeros tres centímetros de cada columna, ya que durante el avance del frente de metales en los primeros centímetros es donde se encuentra la mayor concentración de metal retenido y pueden formarse pequeños precipitados en superficie. El resto del suelo se secó en estufa ( $50 \text{ }^\circ\text{C}$ ) y se homogeneizó minuciosamente.



**Figura IV.1.** Evolución de las concentraciones medias de Pb, Zn y Ni ( $\text{mg L}^{-1}$ ) ( $n = 2$ ) en los lixiviados procedentes de las columnas tratadas con la solución contaminante.

### 3.2. Procedimiento de incubación

De las muestras contaminadas y homogeneizadas de suelo se tomaron aproximadamente 210 g, que fueron mezclados uniformemente con muestras sólidas de los subproductos.

En total se utilizaron 11 tratamientos distintos, cada uno de ellos aplicado en dos dosis. Los subproductos fueron añadidos como enmiendas simples (EA, FY, YR, CCB), dobles (EA+FY, EA+YR, EA+CCB, FY+CCB, YR+CCB) y triples (FY+EA+CCB, YR+EA+CCB). Además, se dejaron dos muestras de suelo contaminado sin tratar que actuaran como controles. La espuma fue añadida en las proporciones de 0,5% (dosis 1, EA<sub>1</sub>) y 1% (dosis 2, EA<sub>2</sub>) en peso sobre la masa de suelo a incubar (210 g), lo que supuso la adición de 0,42 y 0,84 g de Ca, respectivamente. En el resto de los tratamientos la cantidad de subproducto se calculó para añadir la misma cantidad de Ca que en el caso de la espuma.

Todas las muestras de suelo (control y enmendado) fueron empaquetadas en columnas de PVC de 4,4 cm de diámetro y 15 cm de longitud, con una densidad aparente de  $1,25 \text{ g cm}^{-3}$ . Estas columnas se mantuvieron durante 6 semanas a temperatura ambiente ( $25 \text{ °C} \pm 2$ ) y capacidad de campo, añadiendo 60 ml de agua

desionizada cada dos días en la superficie, hasta completar un volumen de agua de 900 mm, equivalente a un ciclo medio anual de lluvia en la zona experimental.

Una vez finalizado el periodo de incubación, las columnas fueron desmanteladas, homogeneizadas y secadas en estufa a 50 °C. En estas muestras se midió el pH en agua desionizada en suspensión 1:2,5 y se analizó el contenido total de Pb, Zn y Ni, previa digestión ácida con una mezcla de 2,5 ml de HNO<sub>3</sub> 14 M y 7,5 ml de HCl 12 M (microondas Ethos 1 Milestone) (Chen y Ma, 2001). Los extractos de la digestión fueron filtrados a vacío, utilizando filtros de nitrato de celulosa con un tamaño de poro de 0,45 µm., acidificados (pH ≈ 2) con HNO<sub>3</sub> al 65% y almacenados a 4 °C para su conservación hasta la determinación de las concentraciones de Pb, Zn y Ni por ICP-OES. Estos valores de concentración total de metales fueron utilizados para calcular los índices de lixiviabilidad.

### 3.3. Experimentos de lixiviación

Con el fin de evaluar la biodisponibilidad y la lixiviabilidad potencial de los metales como resultado de los tratamientos, se tomaron seis submuestras, de 20 g cada una, de cada una de las columnas incubadas y se empaquetaron en columnas más pequeñas. Para estimar la biodisponibilidad de los metales, la mitad de las columnas empaquetadas fueron lavadas con 100 ml de la solución DTPA (ácido dietilentriaminapentacético 0,005 M, CaCl<sub>2</sub> 0,01 M y trietanolamina 0,1 M, solución ajustada a pH 7,3) (Lindsay, 1979). Para ello se utilizó un flujo constante de 4 ml h<sup>-1</sup>, mediante el empleo de bombas peristálticas. En la otra mitad de las columnas se evaluó la lixiviabilidad potencial de los metales siguiendo el mismo procedimiento de lavado que en el caso anterior, pero utilizando 100 ml de una solución de ácido acético a pH 4,93 (AA). Los lixiviados de cada columna se recogieron en un único recipiente, se acidificaron con HNO<sub>3</sub> al 65% (pH ≈ 2) y se almacenaron a 4 °C hasta la determinación de las concentraciones de Pb, Zn y Ni mediante ICP-OES. Se calcularon los índices de lixiviabilidad ( $Pb^{DTPA}$ ,  $Zn^{DTPA}$ ,  $Ni^{DTPA}$  para evaluar la biodisponibilidad de Pb, Zn y Ni, respectivamente y  $Pb^{AA}$ ,  $Zn^{AA}$ ,  $Ni^{AA}$  para evaluar la movilidad potencial) como el porcentaje de metal lixiviado respecto a la concentración total de metal en cada muestra, antes de iniciar el proceso de lixiviación.

### 3.4. Observaciones por microscopía electrónica de barrido (SEM)

Los posibles mecanismos involucrados en la sorción de los metales pesados y las diferencias originadas por los tratamientos se estudiaron utilizando microscopía electrónica de barrido en modo de electrones retrodispersados (SEM-BSE). Las muestras de las columnas contaminadas y enmendadas se secaron en estufa (50 °C) y se embebieron en una resina acrílica de baja viscosidad (LR-White, de grado medio). Los bloques de las muestras embutidas en la resina, se pulieron finamente y posteriormente se observaron con un microscopio Zeiss DMS 940A equipado con un detector de electrones retrodispersados. Se realizaron análisis semi-cuantitativos elementales utilizando un sistema de microanálisis de energía dispersiva de rayos X Link Isis acoplado al microscopio (SEM-EDS). Las condiciones de funcionamiento del microscopio fueron las siguientes: ángulo de salida de 35°, voltaje acelerador de 15 kV, distancia de trabajo de 25 mm y una corriente en la muestra de 1–5 nA.

### 3.5. Análisis estadístico

Se realizaron varios análisis estadísticos con el objetivo de identificar los tratamientos y la dosis más efectivos para reducir la extractabilidad con DTPA y AA de los tres metales conjuntamente. En primer lugar, se estudiaron las diferencias estadísticas en la lixiviabilidad de cada metal resultado de los distintos tratamientos y en las muestras no tratadas (control). Para ello se realizó, para cada dosis, un análisis de la varianza (ANOVA) de una vía y se utilizaron pruebas *post-hoc* de Bonferroni o de Tamhane en función de la homogeneidad de la varianza.

Por otra parte, se realizó un Análisis de Componentes Principales (ACP) para cada extractante, con el objetivo de identificar respuestas homogéneas (altas correlaciones) en la extractabilidad de los metales y obtener un reducido número de variables. Además, se definió un nuevo factor de variabilidad considerando conjuntamente el tratamiento y la dosis (tratamiento\*dosis). Utilizando como base el ACP, se utilizó el Análisis Cluster K-medias (AC) para determinar los grupos de tratamientos (tratamiento\*dosis) que presentaban una respuesta similar con respecto a las componentes principales. Para identificar aquellos clusters que producían una reducción en la lixiviabilidad de los tres metales, tanto en la extracción con DTPA como con AA (tratamiento\*dosis óptimos), las diferentes condiciones experimentales (tratamiento\*dosis) fueron proyectadas sobre un gráfico bidimensional de componentes principales. Finalmente, en los tratamientos seleccionados se estudiaron las diferencias estadísticas en la lixiviabilidad de los metales mediante un análisis de varianza (ANOVA)

de una vía y pruebas *post-hoc* de Bonferroni. Todos los análisis estadísticos se hicieron utilizando el programa SPSS v. 17,0 (SPSS, Inc., Chicago, IL).

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1. Efecto de los tratamientos en la lixiviabilidad de los metales

La lixiviabilidad de los metales varió significativamente en función del tipo de metal, las condiciones de lixiviación y el tratamiento aplicado (Tabla IV.1.). En las muestras control, el índice de lixiviabilidad  $Pb^{DTPA}$  fue significativamente superior a  $Zn^{DTPA}$  y  $Ni^{DTPA}$ , poniendo de manifiesto la mayor afinidad del Pb por los agentes quelantes que Zn (Hong et al., 2002) y Ni. De forma contraria, en la extracción con la solución de ácido acético a pH 4,93, los índices de lixiviabilidad de Zn y Ni fueron casi el doble que los de Pb. Se conoce que el Pb presenta una fuerte tendencia a ser retenido, mediante complejos de esfera interna, en los grupos hidroxilo de los minerales de la arcilla y en partículas orgánicas que permanecen estables al pH 4,93 de la solución extractante (Appel y Ma, 2002). Debido a esta afinidad, los demás cationes presentes en la solución del suelo son retenidos principalmente en posiciones intercambiables, siendo fácilmente desplazables en condiciones de lixiviación (Serrano et al., 2009).

El comportamiento de sorción y lixiviación de los metales no cambió considerablemente después de la adición de las enmiendas, pero los índices de lixiviabilidad de los elementos disminuyeron significativamente en la mayoría de los casos experimentales. En general, la aplicación de los enmiendas en la dosis más elevada (dosis 2) provocó una mayor reducción en la lixiviabilidad de los tres metales que la dosis 1 (Tabla IV.1.). Sólo en las muestras tratadas con YR+CCB, los porcentajes de retención de Pb, Zn y Ni fueron mayores en la dosis 1 que en la dosis 2. Las muestras tratadas con YR+EA presentaron los índices de lixiviabilidad  $Pb^{DTPA}$  más pequeños. La mezcla de estos dos subproductos redujo en más de un 27% el valor de  $Pb^{DTPA}$ , con respecto a las muestras control y en más de un 10% el valor obtenido en las muestras tratadas con YR y EA aplicados como enmiendas simples. Por otra parte, después del tratamiento con EA, el índice de lixiviabilidad  $Pb^{AA}$  disminuyó en más de un 80%, con respecto al valor obtenido en las muestras no tratadas. Los índices de lixiviabilidad de Zn y Ni también disminuyeron como resultado de la aplicación de varias enmiendas. La mayor reducción de  $Zn^{DTPA}$  se obtuvo en las columnas tratadas con FY, YR y YR+CCB, disminuyendo hasta en un 47% la lixiviación de Zn con DTPA en las columnas tratadas con FY. El índice de lixiviabilidad  $Zn^{AA}$  disminuyó especialmente en las columnas tratadas con YR+EA+CCB (63% comparado con las muestras control) y en menor medida, como resultado de los tres tratamientos anteriormente citados.



**Tabla IV.1.** Índices de lixiviabilidad de Pb, Zn y Ni después de la extracción con DTPA y AA (n=3).

	Tratamientos														
	Dosis <sup>c</sup>	C <sup>d</sup>	FY	YR	EA	CCB	FY+EA	YR+EA	FY+CCB	YR+CCB	EA+CCB	FY+EA+CCB	RG+SF+ACB	PSE <sup>e</sup>	
Pb <sup>DTPAa</sup>	1	39,5	36,4	32,2	31,8	35,1	32,9	28,8	34,4	36,3	32,2	38,0	31,5	0,7	
Pb <sup>AAb</sup>	1	6,4	6,6	5,2	2,2	5,7	3,5	2,7	5,3	4,4	1,9	3,2	2,7	0,1	
Pb <sup>DTPA</sup>	2	39,5	34,1	31,8	30,1	33,7	29,9	29,6	41,7	29,1	29,8	36,6	26,8	1,0	
Pb <sup>AA</sup>	2	6,4	5,1	4,5	1,3	2,6	1,9	1,6	4,0	1,6	1,4	1,5	0,8	0,06	
	Dosis	C	FY	YR	EA	CCB	FY+EA	YR+EA	FY+CCB	YR+CCB	EA+CCB	FY+EA+CCB	RG+SF+ACB	PSE	
Zn <sup>DTPA</sup>	1	19,5	13,7	14,8	21,4	24,3	23,7	19,4	12,4	23,8	19,2	20,4	22,1	0,9	
Zn <sup>AA</sup>	1	11,9	7,4	6,7	7,6	14,2	11,5	7,7	5,6	11,3	5,6	6,3	9,8	0,5	
Zn <sup>DTPA</sup>	2	19,5	10,3	13,1	17,0	21,3	19,3	20,7	27,0	15,8	22,1	19,8	19,9	0,9	
Zn <sup>AA</sup>	2	11,9	5,8	5,1	6,6	12,1	10,0	6,1	14,6	5,0	7,4	8,9	4,4	0,3	
	Dosis	C	FY	YR	EA	CCB	FY+EA	YR+EA	FY+CCB	YR+CCB	EA+CCB	FY+EA+CCB	RG+SF+ACB	PSE	
Ni <sup>DTPA</sup>	1	21,2	17,8	19,7	25,0	31,4	23,9	19,4	8,1	23,0	51,7	16,1	56,2	0,8	
Ni <sup>AA</sup>	1	11,0	7,2	7,6	6,5	14,7	8,5	6,2	2,8	8,1	7,5	4,2	18,9	0,3	
Ni <sup>DTPA</sup>	2	21,2	11,4	16,4	8,3	16,4	11,8	15,3	19,8	11,4	12,0	9,0	13,1	0,5	
Ni <sup>AA</sup>	2	11,0	5,1	5,7	3,0	8,4	5,3	3,4	8,7	2,9	3,6	4,2	2,5	0,2	

<sup>a</sup> Pb<sup>DTPA</sup>, Zn<sup>DTPA</sup>, Ni<sup>DTPA</sup>, índices de lixiviabilidad de Pb, Zn y Ni después de la extracción con DTPA.

<sup>b</sup> Pb<sup>AA</sup>, Zn<sup>AA</sup>, Ni<sup>AA</sup>, índices de lixiviabilidad de Pb, Zn y Ni después de la extracción con Ácido Acético.

<sup>c</sup> Dosis 1 = 0,5%; dosis 2 = 1%. <sup>d</sup> C, control; FY, fosfoyeso; YR, yeso rojo; EA, espuma de azucarería; CCB, cenizas de la combustión de biomasa.

<sup>e</sup> PSE, error estándar común ( $P \leq 0,05$ ).

La aplicación de enmendantes carbonatados y yesíferos a suelos ácidos puede favorecer la formación de polímeros hidroxialumínicos amorfos (Garrido et al., 2005). La presencia de ligandos inorgánicos, como  $\text{SO}_4^{2-}$  puede aumentar la adsorción de  $\text{Zn}^{2+}$  en la superficie de estos polímeros mediante la formación de complejos ternarios estables Zn-sulfatos (McBride, 1989; Melis et al., 1987). Además, Voegelin y Kretzschmar (2005) demostraron la formación predominante de una nueva fase formada de capas de Zn y de hidróxido en presencia de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  amorfo, en suelos contaminados y con pH próximo a la neutralidad. La estabilidad de esta nueva fase está favorecida por la presencia de aniones bicarbonato en el espacio interlamilar (minerales tipo hidrotalcita).

Los índices de lixiviabilidad  $\text{Ni}^{\text{DTPA}}$  y  $\text{Ni}^{\text{AA}}$  se redujeron especialmente en las columnas tratadas con EA (60 y 74%, respectivamente, respecto a las muestras control) y también lo hicieron en las enmendadas con YR+CCB y FY+EA+CCB. La adición de carbonatos, procedentes de los subproductos, provocó un aumento del pH, favoreciendo la precipitación de los metales como hidróxidos. Además, el carbonato cálcico puede inducir la retención de Ni a través de procesos de coprecipitación, conduciendo a la formación de sales dobles de carbonato de Ni/Ca, hidróxidos mixtos Ni/Al y carbonatos (minerales tipo hidrotalcita) (Allada et al., 2002).

Los índices de lixiviabilidad para DTPA y AA presentaron en todas las muestras tratadas, una correlación significativa entre sí para cada metal (exceptuando las columnas control) (Tabla IV.2.). Además, los índices de lixiviabilidad de Zn y Ni también se encontraron positivamente correlacionados, indicando que el comportamiento de sorción y lixiviación de ambos metales es semejante y distinto al del Pb, independientemente del tratamiento aplicado al suelo.

**Tabla IV.2.** Matriz de correlación de los índices de lixiviabilidad para DTPA y AA (n = 66).

	Coeficiente de correlación ( $r^2$ ) <sup>a</sup>					
	$\text{Pb}^{\text{DTPAb}}$	$\text{Zn}^{\text{DTPA}}$	$\text{Ni}^{\text{DTPA}}$	$\text{Pb}^{\text{AAc}}$	$\text{Zn}^{\text{AA}}$	$\text{Ni}^{\text{AA}}$
$\text{Pb}^{\text{DTPA}}$	1	0,237	0,043	0,537**	0,507**	0,245*
$\text{Zn}^{\text{DTPA}}$		1	0,352**	-0,292*	0,704**	0,416**
$\text{Ni}^{\text{DTPA}}$			1	0,049	0,234	0,790**
$\text{Pb}^{\text{AA}}$				1	0,241	0,341**
$\text{Zn}^{\text{AA}}$					1	0,623**
$\text{Ni}^{\text{AA}}$						1

<sup>a</sup> Los valores de probabilidad de la regresión se muestran después de los valores de  $r^2$ , \* es para  $P < 0,05$ ;

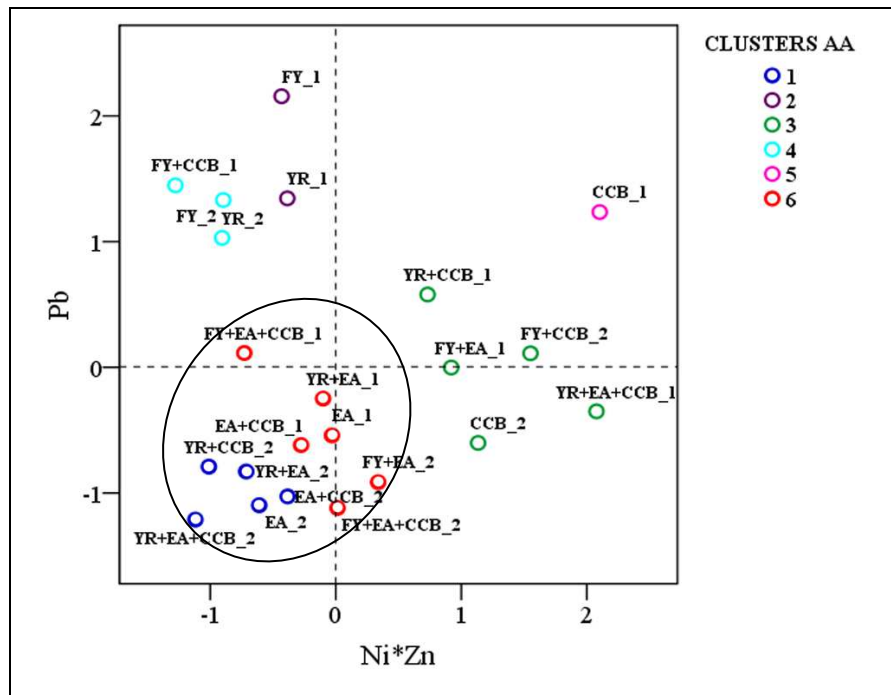
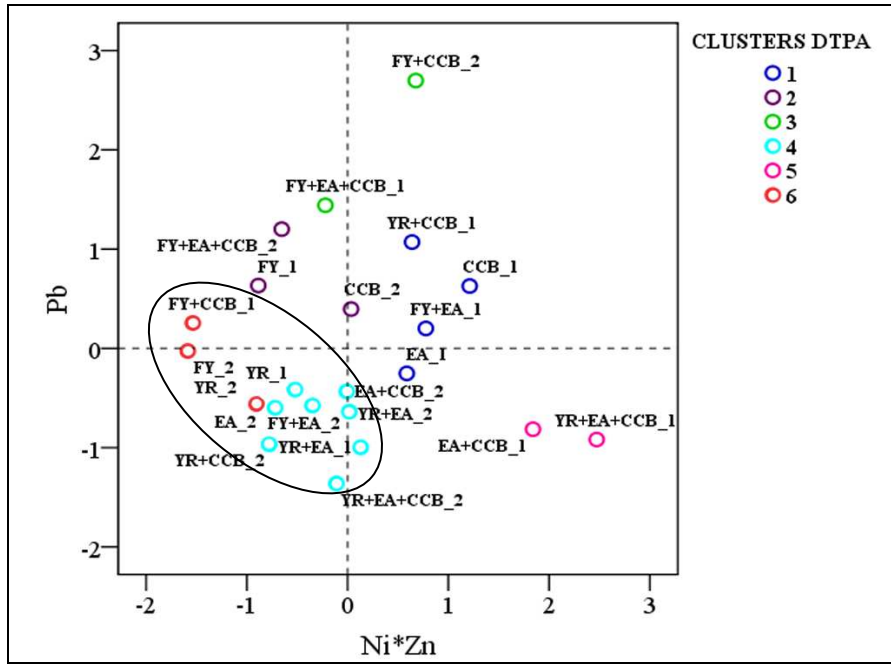
\*\* es para  $P < 0,01$ .

<sup>b</sup>  $\text{Pb}^{\text{DTPA}}$ ,  $\text{Zn}^{\text{DTPA}}$  y  $\text{Ni}^{\text{DTPA}}$ , índices de lixiviabilidad de Pb, Zn y Ni después de la extracción con DTPA.

<sup>c</sup>  $\text{Pb}^{\text{AA}}$ ,  $\text{Zn}^{\text{AA}}$  y  $\text{Ni}^{\text{AA}}$ , índices de lixiviabilidad de Pb, Zn y Ni después de la extracción con AA.

#### 4.2. Identificación de los tratamientos más efectivos

Con el objetivo de seleccionar los tratamientos más efectivos para reducir la lixiviabilidad potencial y biodisponibilidad de los tres metales se utilizó el Análisis de Componentes Principales (ACP), seguido de un Análisis Cluster K-medias (AC) sobre la base de un nuevo factor de variabilidad (tratamiento\*dosis). Los resultados del ACP mostraron que los índices de lixiviabilidad de Zn y Ni podían ser agrupados en una única componente, para cada procedimiento de extracción. El Pb presentó un comportamiento diferente, constituyendo por tanto, una segunda componente, tanto en la extracción con DTPA como con AA. De esta forma, en la extracción con DTPA, la primera componente ( $Zn \cdot Ni^{DTPA}$ ) explicó el 44% de la varianza total, y la segunda ( $Pb^{DTPA}$ ) el 36%, mientras que en la extracción con AA las dos componentes explicaron el 87% de la varianza total (53% la primera componente,  $Zn \cdot Ni^{AA}$ , y 34% la segunda componente,  $Pb^{AA}$ ). Basándose en estos resultados, el Análisis Cluster K-medias dividió todos los tratamientos en seis clusters distribuidos en los planos factoriales como muestra la Figura IV.2. Los tratamientos óptimos para reducir los índices de lixiviabilidad de Pb, Zn y Ni fueron los situados en el cuadrante inferior izquierdo de cada plano factorial. Los tratamientos situados en esta posición relativa, tanto en la extracción con DTPA como con AA, fueron los definidos como los más efectivos para reducir la lixiviabilidad de los tres elementos bajo las dos condiciones de extracción. Estos tratamientos fueron los siguientes:  $EA_2$ ,  $(YR+EA)_1$ ,  $(YR+EA)_2$ ,  $(YR+CCB)_2$ ,  $(FY+EA)_2$ ,  $(EA+CCB)_2$ ,  $(YR+EA+CCB)_1$ . Las columnas enmendadas con estos tratamientos presentaron, por tanto, una reducción en la lixiviabilidad potencial y biodisponibilidad de Pb, Zn y Ni en comparación con las columnas control (Tabla IV.3. y Figura IV.3.).

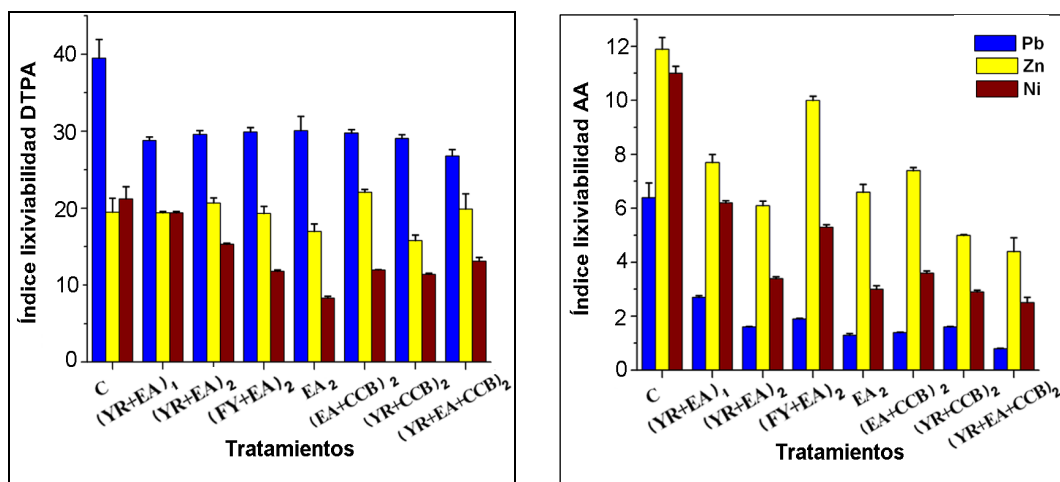


**Figura IV.2.** Análisis de Componentes Principales (ACP) y Análisis Cluster K-medias (AC) para cada uno de los procedimientos de extracción, DTPA y AA. Los círculos representan los dos clusters más efectivos para cada caso.

**Tabla IV.3.** Tratamientos más efectivos en la extracción con DTPA y AA, basados en el Análisis de Componentes Principales (ACP) y el Análisis Cluster K-medias (CA).

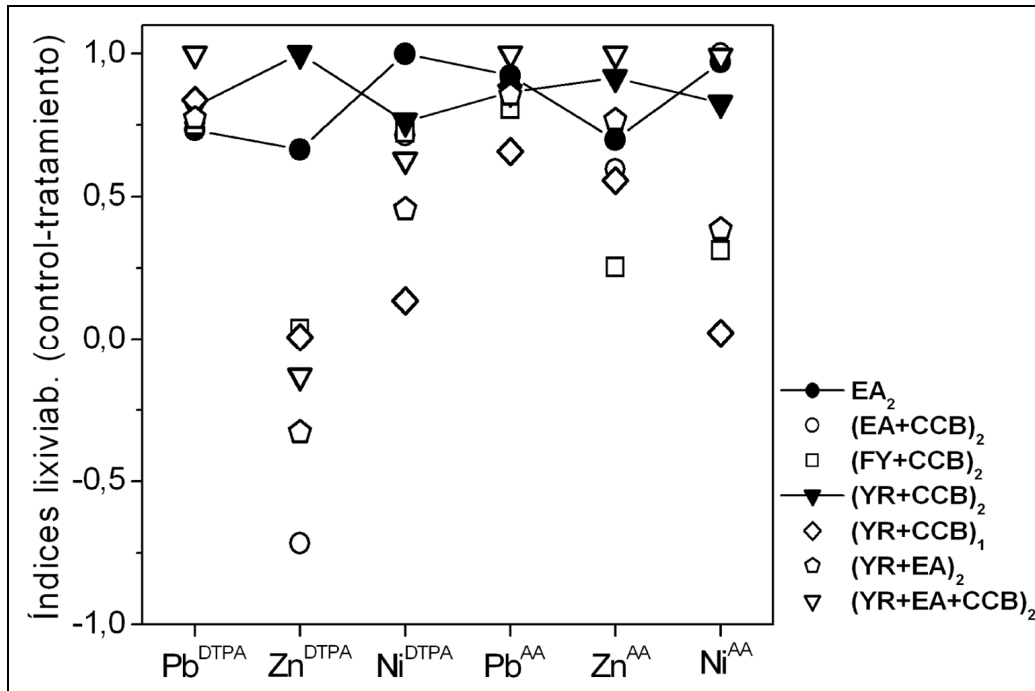
DTPA	AA
YR <sub>1</sub> <sup>a</sup>	
FY <sub>2</sub>	
EA <sub>2</sub>	EA <sub>2</sub>
FY <sub>2</sub>	
(YR+EA) <sub>1</sub>	(YR+EA) <sub>1</sub>
(FY+CCB) <sub>1</sub>	
(YR+EA) <sub>2</sub>	(YR+EA) <sub>2</sub>
(FY+EA) <sub>2</sub>	(FY+EA) <sub>2</sub>
(EA+CCB) <sub>2</sub>	(EA+CCB) <sub>2</sub>
(YR+CCB) <sub>2</sub>	(YR+CCB) <sub>2</sub>
(YR+EA+CCB) <sub>2</sub>	(YR+EA+CCB) <sub>2</sub>
	EA <sub>1</sub>
	(EA+CCB) <sub>1</sub>
	(FY+EA+CCB) <sub>1</sub>
	(FY+EA+CCB) <sub>2</sub>

<sup>a</sup> YR, yeso rojo; FY, fosfoyeso; EA, espuma de azucarería; CCB, cenizas de la combustión de biomasa  
Dosis 1 = 0,5%; dosis 2 = 1%.



**Figura IV.3.** Valores medios (n = 3) de los índices de lixiviabilidad de Pb, Zn y Ni después de la extracción con DTPA y AA, en los tratamientos seleccionados como los más efectivos para reducir la biodisponibilidad y lixiviabilidad de los tres metales. ■ Pb; ■ Zn; ■ Ni. C, control; EA, espuma de azucarería; FY, fosfoyeso; YR, yeso rojo; CCB, cenizas de la combustión de biomasa.

Entre estos tratamientos, para identificar aquellos más efectivos, se calcularon las diferencias entre las medias de los índices de lixiviabilidad de las columnas control y de las muestras tratadas. Estos valores fueron escalados respecto al valor máximo para cada metal y extractante. En la Figura IV.4. se observa como las muestras tratadas con EA y con YR+CCB, en la dosis más elevada, presentan en todas las variables (metal y condición de extracción) una respuesta homogénea y positiva. Por tanto, estos dos tratamientos fueron considerados como la primera opción para reducir la lixiviabilidad potencial y biodisponibilidad de Pb, Zn y Ni en suelos contaminados.

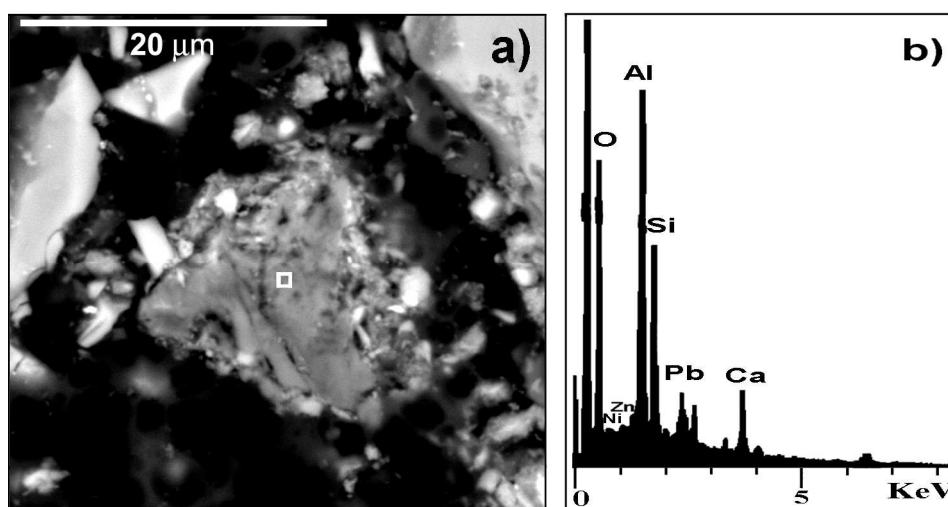


**Figura IV.4.** Representación de las diferencias entre las medias de los índices de lixiviabilidad (n = 3) del control y las muestras tratadas. Valores estandarizados con respecto al valor máximo para cada metal y extractante.

#### 4.3. Mecanismos de sorción de los metales después de los tratamientos EA<sub>2</sub> y (YR+CCB)<sub>2</sub>: Observaciones por SEM

De todos los subproductos aplicados como tratamientos simples, sólo la espuma, en su dosis más elevada (dosis 2), resultó ser efectiva para reducir la lixiviabilidad potencial y la biodisponibilidad de Pb, Zn y Ni. Diferentes mecanismos de sorción pueden estar implicados en la reducción de la lixiviabilidad de los metales después de este

tratamiento. El análisis por SEM-BSE de las muestras tratadas con EA<sub>2</sub> confirmó la formación de polímeros hidroxialumínicos amorfos conteniendo los tres metales y asociados con partículas compuestas fundamentalmente por filosilicatos y materia orgánica (Figura IV.5.). Los metales pueden quedar retenidos en los grupos hidroxilo de la superficie de estas fases amorfas o a través de procesos controlados cinéticamente (migración en los microporos, difusión en estado sólido en la red cristalina u oclusión física de los elementos) (Bradl, 2004; Gray et al., 2006). También pueden quedar inmovilizados formando parte de minerales tipo hidrotalcita, incluyendo aniones carbonato en su estructura (Julliot et al., 2003; Pavlovic et al., 2009). Dilucidar si estos mecanismos contribuyen a la retención de los metales se encuentra, sin embargo, fuera del objetivo de este estudio. Para evaluar correctamente la eficacia de este tratamiento en la remediación *in situ* de suelos contaminados se deberían realizar estudios a largo plazo de la estabilidad de estas nuevas fases sólidas. Según los cálculos teóricos realizados con el programa de modelización geoquímica Visual MINTEQ (Gustafsson, 2002), se pudo predecir la formación de cerusita (PbCO<sub>3</sub>), hidrocerusita (Pb<sub>3</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>), smithsonita (ZnCO<sub>3</sub>) y gaspeíta (NiCO<sub>3</sub>), como mecanismos de sorción posibles de los metales. Estas nuevas fases minerales pueden formarse debido a la cantidad de CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> aportada por la espuma de azucarería y al aumento del pH<sub>a</sub> (de 4,7 a 7,6 en las columnas control y en las muestras tratadas con EA, respectivamente) (Tabla IV.4.). Sin embargo, en los análisis por difracción de rayos X de las muestras enmendadas no se observó la presencia de estos compuestos (datos no mostrados).



**Figura IV.5.** (a) Imagen SEM-BSE mostrando formaciones masivas de polímeros de Al en las muestras tratadas con EA<sub>2</sub> y (b) su correspondiente espectro de energía dispersiva de rayos X donde se aprecia la presencia de Al, Pb, Zn y Ni. El cuadrado pequeño indica la zona analizada.

**Tabla IV.5.** pH<sub>a</sub> de las mezclas de suelo-subproductos después de la incubación.

	Dosis 1 <sup>a</sup>	Dosis 2
CONTROL <sup>b</sup>	4,75	
FY <sup>c</sup>	5,05	4,97
YR	4,98	4,67
EA	6,93	7,58
CCB	6,28	6,92
FY + EA	6,17	6,58
YR + EA	5,89	6,45
FY + CCB	5,87	6,26
YR + CCB	5,48	6,01
EA + CCB	7,40	7,39
FY + EA + CCB	6,62	7,20
YR + EA + CCB	6,10	6,98

<sup>a</sup> Dosis 1 = 0,5%; dosis 2 = 1%.

<sup>b</sup> Suelo contaminado sin enmendar.

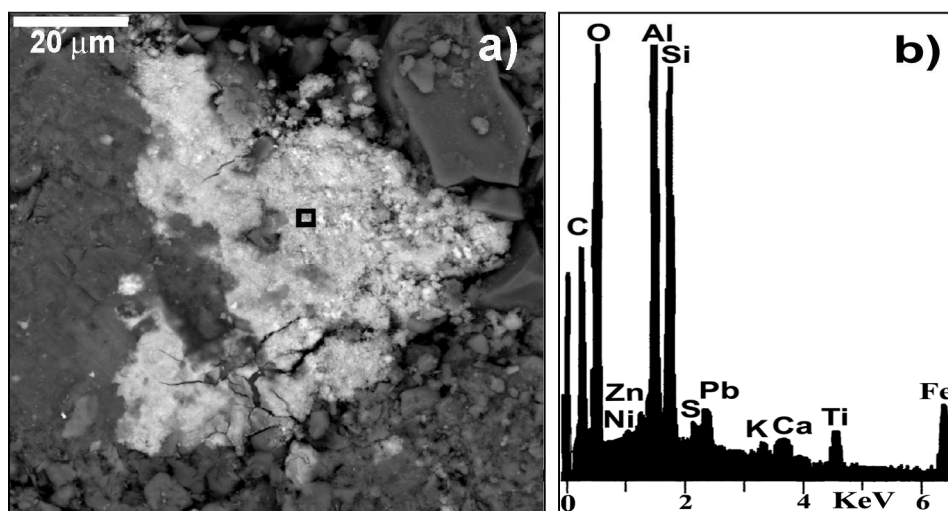
<sup>c</sup> FY, fosfoyeso; YR, yeso rojo; EA, espuma de azucarería; CCB, cenizas de la combustión de biomasa.

La mezcla de YR y CCB en la dosis 2 también produjo una reducción significativa de los índices de lixiviabilidad de los tres metales en los dos procedimientos de extracción (Figura IV.4.). En el análisis por SEM-BSE los tres metales se encontraron asociados con partículas compuestas principalmente de filosilicatos y materia orgánica.

Por otra parte, en las muestras tratadas con YR+CCB se observó la formación de polímeros hidroxilo-alumínicos, pero en mucha menor proporción que en las muestras tratadas con EA<sub>2</sub> y, en ningún caso, los metales se encontraron asociados a estas nuevas fases sólidas. Además, la presencia de maghemita y rutilo, procedentes del yeso rojo, proporciona posiciones superficiales reactivas para la sorción de los metales (Adriano, 2001). Relacionado con esto, Pb, Zn y trazas de Ni se encontraron asociados a óxidos de Fe y Ti, en cuya composición elemental destacó la presencia de una considerable proporción de S (Figura IV.6.). El Pb presenta una gran afinidad por los grupos hidroxilo de los óxidos de Fe y Ti debido a la fuerte tendencia del este elemento a hidrolizarse (McBride, 1989; Dollar et al., 2001). También, Coston et al. (1995) demostraron que el Pb presenta mayor afinidad para formar complejos con los grupos hidroxilo de los óxidos de Fe comparado con los óxidos de Al, al contrario de lo que ocurre en el caso del Zn. La presencia de S en la composición de estas fases ricas en Fe y Ti puede indicar una alteración de las propiedades superficiales de estos compuestos, aumentando la adsorción de Zn y en menor medida la de Ni, a través de la formación de complejos ternarios metal-sulfato (McBride, 1989).



Además, el pH de las muestras tratadas con  $(YR+CCB)_2$  aumentó en más de una unidad con respecto a las columnas control, debido al efecto enalante de las cenizas. (6,01 y 4,75 en las muestras enmendadas con  $(YR+CCB)_2$  y en las columnas control, respectivamente; Tabla IV.4.). A pH 6,1, la modelización geoquímica realizada con el programa Visual MINTEQ (Gustafsson, 2002) predijo la formación de  $Pb(OH)_2$  y  $Ni(OH)_2$ , mientras que la precipitación de  $Zn(OH)_2$  sólo se produciría a pHs mayores de 6,5. Por último, esta modelización también indicó la precipitación de minerales como anglesita ( $PbSO_4$ ) y larnakita ( $PbOSO_4$ ), posiblemente debido a la adición de aniones sulfato procedentes del yeso rojo. Sin embargo, en los análisis por difracción de rayos X de las muestras enmendadas no se observó la presencia de estos compuestos (datos no mostrados).



**Figura IV.6.** (a) Imagen SEM-BSE mostrando compuestos de Fe/Ti en las muestras tratadas con  $(YR+CCB)_2$  y (b) su correspondiente espectro de energía dispersiva de rayos X donde se aprecia la presencia de Pb, Zn y Ni. El cuadrado pequeño indica la zona analizada.

## 5. CONCLUSIONES

La mayoría de los tratamientos aplicados provocan una disminución significativa en la lixiviabilidad de Pb, Zn y Ni, pero la eficacia de cada tratamiento varía en función del metal y de las condiciones de extracción consideradas. Por lo general, la dosis 2 provoca una disminución mayor en los índices de lixiviabilidad que la dosis 1.

De todos los tratamientos evaluados, dos de ellos fueron los más efectivos para reducir la lixiviabilidad potencial y biodisponibilidad de los tres metales conjuntamente. Estos tratamientos son EA y la mezcla de YR+CCB, ambos en la mayor dosis aplicada.

Los análisis con SEM-BSE de las muestras tratadas con EA<sub>2</sub> confirmaron la formación de polímeros hidroxil-alumínicos amorfos, asociados con partículas compuestas fundamentalmente por filosilicatos y materia orgánica y conteniendo los tres metales. Se deberían realizar estudios a largo plazo sobre la estabilidad de estas nuevas fases sólidas, para evaluar la eficacia de este tratamiento en la remediación *in situ* de suelos contaminados.

En las muestras tratadas con (YR+CCB)<sub>2</sub> las observaciones con SEM-BSE mostraron como Pb y Zn, así como trazas de Ni, se encontraron asociados a óxidos de Fe y Ti, en cuya composición elemental se encontró una considerable proporción de S, indicando que la formación de complejos ternarios metal-sulfato, además de la coordinación directa con los grupos hidroxilo de los compuestos de Fe/Ti, podrían ser los mecanismos de sorción más importantes de los metales en los suelos tratados.

En un segundo orden de efectividad, se seleccionaron otros cinco tratamientos eficaces para reducir la lixiviabilidad potencial y biodisponibilidad de Pb, Zn y Ni. Estos tratamientos son los siguientes: (YR+EA)<sub>1</sub>, (YR+EA)<sub>2</sub>, (FY+EA)<sub>2</sub>, (EA+CCB)<sub>2</sub>, (YR+EA+CCB)<sub>2</sub>.

## **6. BIBLIOGRAFÍA**

- Adriano, D.C., 2001. Trace elements in terrestrial environments. Biogeochemistry, bioavailability, and risks of metals. Springer-Verlag, New York.
- Allada, R.K., Navrotsky, A., Berbeco, H.T., Casey, W.H., 2002. Thermochemistry and aqueous solubilities of hydrotalcite-like solids. *Science* 296, 721-723.
- Appel, C., Ma, L., 2002. Concentration, pH, and surface charge effects on cadmium and lead sorption in three tropical soils. *Journal of Environmental Quality* 31, 581-589.
- Bradl, H.B., 2004. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. *Journal of Colloid and Interface Science* 277, 1-18.
- Coston, J.A., Fuller, C.C., Davis, J.A., 1995.  $Pb^{2+}$  and  $Zn^{2+}$  adsorption by a natural aluminium and iron bearing surface coating on an aquifer sand. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59, 3535-3547.
- Chen, M., Ma, L.Q., 2001. Comparison of three aqua regia digestion methods for twenty florida soils. *Soil Science Society of America Journal* 65, 491-499.
- Dollar, N.L., Souch, C.J., Filippelli, G.M., Mastalerz, M., 2001. Chemical fractionation of metals in wetland sediments: Indiana dunes National Lakeshore. *Environmental Science and Technology* 35, 3608-3615.
- Garau, G., Castaldi, P., Santona, L., Deiana, P., Melis, P., 2007. Influence of red mud, zeolite and lime on heavy metal immobilization, culturable heterotrophic microbial populations and enzyme activities in a contaminated soil. *Geoderma* 142, 47-57.
- Garrido, F., Illera, V., García-González, M.T., 2005. Effect of the addition of gypsum- and lime-rich industrial by-products on Cd, Cu and Pb availability and leachability in metal-spiked acid soils. *Applied Geochemistry* 20, 397-408.
- Geebelen, W., Vangronsveld, J., Adriano, D.C., Carleer, R., Clijsters, H., 2002. Amendment-induced immobilization of lead in a lead-spiked soil: evidence from phytotoxicity studies. *Water Air and Soil Pollution* 140, 261-277.

- Gray, C.W., Dunham, S.J., Dennis, P.G., Zhao, F.J., Mcgrath, S.P., 2006. Field evaluation of in situ remediation of a heavy metal contaminated soil using lime and red mud. *Environmental Pollution* 142, 530-539.
- Guo, G.L., Zhou, Q.X., Ma, L.Q., 2006. Availability and assessment of fixing additives for the in situ remediation of heavy metal contaminated soils: A review. *Environmental Monitoring and Assessment* 116, 513-528.
- Gustafsson, J.P., 2002. Visual MINTEQ ver. 2.30. KTH, Stockholm, Sweden.
- Hamon, R.E., McLaughlin, M.J., Cozens, G., 2002. Mechanisms of attenuation of metal availability in situ remediation treatments. *Environmental Science and Technology* 36, 3991-3996.
- Hong, P.K.A., Li, C., Banerji, S.K., Wang, Y., 2002. Feasibility of metal recovery from soil using DTPA and its biostability. *Journal of Hazardous Materials B94*, 253-272.
- Julliot, F., Morin, G., Ildefonse, P., Trainor, T.P., Benedetti, M., Galois, L., Calas, G., Brown, G.E., 2003. Occurrence of Zn/Al hydrotalcite in smelter-impacted soils from northern France: Evidence from EXAFS spectroscopy and chemical extractions. *American Mineralogist* 88, 509-526.
- Lindsay, W.L., 1979. *Chemical equilibria in soils*, John Wiley & Sons, New York.
- Lombi, E., Hamon, R.E., McGrath, S.P., McLaughlin, M.J., 2003. Lability of Cd, Cu, and Zn in polluted soils treated with lime, beringite, and red mud and identification of a non-labile colloidal fraction of metals using isotopic techniques. *Environmental Science and Technology* 37, 979-984.
- McBride, M.B., 1989. Reactions controlling heavy metals solubility in soils. *Advances in Soil Science* 10, 1-56.
- Melis, P., Manunza, B., Premoli, A., Gessa, C., 1987. Sulfate-zinc interaction on aluminium hydroxide surfaces. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 150, 99-102.
- Merrington, G., Oliver, I., Smernik, R.J., McLaughlin, M.J., 2003. The influence of sewage sludge properties on sludge-borne metal availability. *Advances in Environmental Research* 8, 21-36.

- Pavlovic, I., Pérez, M.R., Barriga, C., Ulibarri, M.A., 2009. Adsorption of  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$  ions by layered double hydroxides intercalated with the chelating agents diethylenetriaminepentaacetate and meso-2,3-dimercaptosuccinate. *Applied Clay Science* 43, 125-129.
- Serrano, S., O'Day, P.A., Vlassopoulos, D., García-González, M.T., Garrido, F., 2009. A surface complexation and ion exchange model of Pb and Cd competitive sorption on natural soils. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73, 543-558.
- Voegelin, A., Kretzschmar, R., 2005. Formation and dissolution of single and mixed Zn and Ni precipitates in soil: evidence from column experiments and extended X-ray absorption fine structure spectroscopy. *Environmental Science and Technology* 39, 5311-5318.



## V. EVALUACIÓN DEL USO DE SUBPRODUCTOS INDUSTRIALES PARA LA REDUCCIÓN DE LA LIXIVIABILIDAD POTENCIAL DE As y Se EN UN SUELO ÁCIDO

---

1. RESUMEN	90
2. INTRODUCCIÓN	91
3. MATERIALES Y MÉTODOS	92
3.1. Procedimiento de contaminación	92
3.2. Procedimiento de incubación	92
3.3. Experimentos de lixiviación	93
3.4. Observaciones por microscopía electrónica de barrido (SEM)	94
3.5. Análisis estadístico	94
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	95
4.1. Efecto de los tratamientos en la lixiviabilidad de los metaloides	95
4.2. Identificación de los tratamientos más efectivos	97
4.3. Mecanismos de sorción de los metaloides después de la aplicación de los tratamientos CCB <sub>2</sub> y YR <sub>2</sub> : Observaciones por SEM	99
5. CONCLUSIONES	104
6. BIBLIOGRAFÍA	105

El contenido de este Capítulo forma parte de la publicación:

**Assessment of the use of industrial by-products for induced reduction of As and Se potential leachability in an acid soil.**

M.P. Rodríguez-Jordá, F. Garrido y M.T. García-González.

Journal of Hazardous Materials.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.10.007>

## 1. RESUMEN

En este Capítulo se evalúa el uso de cuatro subproductos industriales (fosfoyeso (FY), yeso rojo (YR), espuma de azucarería (EA) y cenizas de la combustión de biomasa (CCB)) como posibles enmiendas para reducir la lixiviabilidad de As y Se en un suelo ácido contaminado en condiciones de laboratorio. Los tratamientos fueron aplicados como enmiendas simples, dobles y triples y cada uno de ellos en dos dosis distintas. Se realizaron una serie de experimentos de incubación y lixiviación y se estimó la efectividad de los tratamientos dependiendo del comportamiento de los elementos tóxicos en respuesta a la adición de un agente quelante (solución DTPA) o a una ligera acidificación (ácido acético a pH 4,93). Los tratamientos más efectivos para reducir la lixiviabilidad de ambos aniones, As y Se, fueron el yeso rojo (YR) y las cenizas procedentes de la combustión de biomasa (CCB), ambos en la mayor dosis aplicada (1%). Estos tratamientos fueron identificados mediante Análisis Cluster, utilizando los índices de lixiviabilidad de cada elemento. Los diferentes mecanismos de sorción de los metaloides, como consecuencia de la aplicación de las enmiendas, fueron identificados mediante microscopía electrónica de barrido (SEM-BSE y SEM-EDS). En las muestras tratadas con CCB, el Se se encontró asociado a agregados de materia orgánica y compuestos de Fe. Después de la aplicación del YR, los análisis EDS mostraron la presencia de As y Se asociado a los oxi-hidróxidos de Fe y Ti, presentes no sólo en el subproducto en forma de maghemita y rutilo, sino también en el suelo como hematites y goethita. Además, la aplicación de yeso rojo indujo la formación de polímeros hidroxialumínicos amorfos, con As y Se en su composición.



## 2. INTRODUCCIÓN

La remediación de suelos contaminados con varios elementos, y muy frecuentemente con especies catiónicas y aniónicas, requiere soluciones que sean efectivas para el conjunto de los elementos. En los últimos años, el uso de subproductos industriales como enmendantes ha adquirido un gran interés. Varios subproductos industriales han sido utilizados como agentes inmovilizantes *in situ* de As en suelos contaminados. Algunos de estos ejemplos incluyen: barro rojo (Genc-Fuhrman et al., 2005), compost (Cao y Ma, 2004), caliza (Hartley et al., 2004), cemento recubierto de óxido de hierro (Kundu y Gupta, 2006), lodos de aguas residuales (Lombi et al., 2004), fosfoyeso y espuma de azucarería (Aguilar-Carrillo et al., 2007, 2009). Sin embargo, pocos estudios se han centrado en la fijación de Se mediante la aplicación de enmendantes, tales como yeso (Arthur et al., 1993; Mackowiak y Amacher, 2008) o caliza (Carlson et al., 1991).

As y Se pueden coexistir en suelos contaminados, como es el caso de los suelos afectados por el vertido tóxico de la mina de Aznalcóllar (Simón et al., 1999) o los que rodean a las instalaciones de eliminación de cenizas de carbón (Eary et al., 1990; Goldberg et al., 2008). Sin embargo, hasta la fecha no se han desarrollado estudios sobre la aplicación de enmiendas al suelo para mejorar la lixiviabilidad de ambos metaloides conjuntamente.

Teniendo en cuenta estos hechos, los objetivos de este Capítulo consisten en: (1) evaluar el uso potencial de cuatro subproductos industriales (fosfoyeso (FY), yeso rojo (YR), espuma de azucarería (EA) y cenizas procedentes de la combustión de biomasa (CCB)) aplicados como enmiendas simples, dobles y triples, para reducir la lixiviabilidad de As y Se en un suelo ácido contaminado en el laboratorio, en condiciones de insaturación hídrica, (2) identificar los tratamientos más efectivos para reducir tanto la movilidad potencial como la biodisponibilidad de ambos elementos, y (3) identificar los posibles mecanismos de sorción a través de los cuales As y Se quedan retenidos en la matriz del suelo como resultado de los tratamientos seleccionados.

### 3. MATERIALES Y MÉTODOS

#### 3.1. Procedimiento de contaminación

Muestras de la fracción  $\leq 2$  mm del horizonte Ap del suelo de Cañamero fueron secadas al aire y empaquetadas homogéneamente, a una densidad de  $1,25 \text{ g cm}^{-3}$ , en columnas cilíndricas de PVC de 8,2 cm de diámetro y 25 cm de longitud. Para evitar flujos preferenciales, previamente se cubrió el interior de las paredes de las columnas con una fina capa de vaselina. La masa de suelo empaquetada (1,3 kg por columna) fue calculada en función de la masa requerida para los experimentos posteriores. Se pasó por las columnas una solución de  $\text{NaNO}_3$  0,05 M a flujo constante ( $100 \text{ ml h}^{-1}$ ), hasta conseguir un estado del flujo estacionario en condiciones de insaturación hídrica. Por otra parte, se realizaron experimentos previos de isotermas de sorción para poder estimar la capacidad de sorción máxima de As y Se del suelo. Utilizando esta información, se aplicó a la superficie de las columnas a flujo constante un frente de una solución bielemental (9,5 L de solución por columna) conteniendo  $500 \text{ mg L}^{-1}$  de As y Se. Esta solución fue obtenida a partir de las sales de calidad analítica,  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$  y  $\text{Na}_2\text{O}_4\text{Se}$ . Con el fin de mantener una fuerza iónica similar a la de la solución del suelo, esta solución fue preparada utilizando  $\text{NaNO}_3$  0,05 M como electrolito de fondo.

Una vez finalizados los experimentos de contaminación, las columnas fueron desmanteladas y se eliminaron los tres primeros centímetros de cada una de ellas, para eliminar los posibles precipitados formados en la superficie. El resto del suelo se secó en estufa ( $50 \text{ }^\circ\text{C}$ ) y se homogeneizó minuciosamente.

#### 3.2. Procedimiento de incubación

De las muestras contaminadas y homogeneizadas de suelo, se tomaron porciones de aproximadamente 210 g, que fueron mezcladas uniformemente con muestras sólidas de los subproductos.

En total se utilizaron 11 tratamientos distintos, cada uno de ellos aplicado en dos dosis. Los subproductos fueron añadidos como enmiendas simples (EA, FY, YR, CCB), dobles (EA+FY, EA+YR, EA+CCB, FY+CCB, YR+CCB) y triples (FY+EA+CCB, YR+EA+CCB). El procedimiento de incubación se realizó en dos fases; en la primera se incluyeron los tratamientos simples, y en la segunda los dobles y triples. Se mantuvieron dos muestras de suelo contaminado sin tratar como control. El control  $C_1$  fue utilizado para el grupo de tratamientos simples y el control  $C_2$  para los tratamientos dobles y triples. En el tratamiento simple con EA se añadió por una parte el 0,5% en peso de

espuma (dosis 1, EA<sub>1</sub>) y por otra el 1% en peso (dosis 2, EA<sub>2</sub>), lo que supuso la adición de 0,42 y 0,84 g de Ca para cada dosis, respectivamente. En los tratamientos con FY, YR, EA+FY, EA+YR, EA+CCB, FY+CCB, YR+CCB, FY+EA+CCB y YR+EA+CCB, la cantidad de subproducto a aplicar se calculó para añadir la misma cantidad de Ca que en el tratamiento con EA.

Todas las muestras de suelo (control y enmendado) fueron empaquetadas en columnas de PVC de 4,4 cm de diámetro y 15 cm de longitud, a una densidad aparente de 1,25 g cm<sup>-3</sup>. Estas columnas se mantuvieron durante 6 semanas a temperatura ambiente (25 °C ± 2) y capacidad de campo, añadiendo 60 ml de agua desionizada cada dos días en la superficie, hasta completar un volumen de agua de 900 mm, equivalente a un ciclo medio anual de lluvia en la zona experimental.

Una vez finalizado el periodo de incubación las columnas fueron desmanteladas, y las muestras homogeneizadas y secadas en estufa a 50 °C. En estas muestras se midió el pH en agua desionizada (pH<sub>a</sub>), en suspensión 1:2,5 y se analizó el contenido total de As y Se, previa digestión ácida con una mezcla de 2,5 ml de HNO<sub>3</sub> 14 M y 7,5 ml de HCl 12 M, (microondas Ethos 1 Milestone) (Chen y Ma, 2001). Los extractos de la digestión fueron filtrados a vacío, utilizando filtros de nitrato de celulosa con un tamaño de poro de 0,45 µm., acidificados (pH ≈ 2) con HNO<sub>3</sub> al 65% y almacenados a 4 °C para su conservación hasta la determinación de las concentraciones de As y Se por ICP-OES. Los valores de concentración total fueron utilizados para calcular los índices de lixiviabilidad.

### 3.3. Experimentos de lixiviación

Con el fin de evaluar la biodisponibilidad y la lixiviabilidad potencial de los aniones como resultado de los tratamientos, se tomaron seis submuestras, de 20 g cada una, de cada una de las columnas incubadas y se empaquetaron en columnas más pequeñas. Para estimar la biodisponibilidad de los aniones, la mitad de las columnas empaquetadas fueron lavadas con 100 ml de la solución DTPA (ácido dietilentriaminapentacético (DTPA) 0,005 M, CaCl<sub>2</sub> 0,01 M y trietanolamina 0,1 M) ajustada a pH 7,3 (Lindsay, 1979). Para ello se utilizó un flujo constante de 4 ml h<sup>-1</sup>, mediante el empleo de bombas peristálticas. En la otra mitad de las columnas se evaluó la lixiviabilidad potencial de As y Se, siguiendo el mismo procedimiento de lavado que en el caso anterior, pero utilizando 100 ml de una solución de ácido acético a pH 4,93 (AA).

Los lixiviados de cada columna se recogieron en un único recipiente, se acidificaron ( $\text{pH} \approx 2$ ) con  $\text{HNO}_3$  al 65% y se almacenaron a  $4\text{ }^\circ\text{C}$  hasta la determinación de las concentraciones de As y Se mediante ICP-OES. Se calcularon los índices de lixiviabilidad ( $\text{As}^{\text{DTPA}}$ ,  $\text{Se}^{\text{DTPA}}$  para evaluar la biodisponibilidad de As y Se, respectivamente y  $\text{As}^{\text{AA}}$ ,  $\text{Se}^{\text{AA}}$  para evaluar la movilidad potencial) como el porcentaje de elemento lixiviado respecto a la concentración total de elemento en cada muestra, antes de iniciar el proceso de lixiviación. Con el objeto de poder comparar el conjunto de tratamientos, todos los índices de lixiviabilidad se normalizaron con respecto a los índices de lixiviabilidad medios obtenidos en las correspondientes columnas control.

#### **3.4. Observaciones por microscopía electrónica de barrido (SEM)**

Los posibles mecanismos involucrados en la sorción de los elementos tóxicos en la matriz del suelo y las diferencias originadas por la aplicación de los tratamientos se estudiaron utilizando microscopía electrónica de barrido en modo de electrones retrodispersados (SEM-BSE). Las muestras de las columnas contaminadas y enmendadas se secaron en estufa ( $50\text{ }^\circ\text{C}$ ) y se embebieron en una resina acrílica de baja viscosidad (LR-White, de grado medio). Los bloques de las muestras embutidas en la resina, se pulieron finamente y posteriormente se observaron con un microscopio Zeiss DMS 940A equipado con un detector de electrones retrodispersados. Se realizaron análisis semi-cuantitativos elementales utilizando un sistema de microanálisis de energía dispersiva de rayos X Link Isis acoplado al microscopio (SEM-EDS). Las condiciones de funcionamiento del microscopio fueron las siguientes: ángulo de salida de  $35^\circ$ , voltaje acelerador de  $15\text{ kV}$ , distancia de trabajo de  $25\text{ mm}$  y una corriente en la muestra de  $1\text{--}5\text{ nA}$ .

#### **3.5. Análisis estadístico**

Se evaluaron las diferencias estadísticas en la lixiviabilidad de cada anión, como resultado de los distintos tratamientos, mediante un análisis de varianza (ANOVA) de una vía y pruebas *post-hoc* de Bonferroni, debido a la homogeneidad de la varianza. Estos análisis se realizaron utilizando los índices de lixiviabilidad normalizados para DTPA y AA de ambos aniones. Según estos resultados, y como se explica más adelante, una de las variables  $\text{As}^{\text{AA}}$  no fue tomada en cuenta en los posteriores análisis en los que se identificó la dosis y los tratamientos óptimos para reducir la extractabilidad de los dos aniones.

Por otro lado, se utilizó el Análisis Cluster K-medias (AC) para determinar los grupos de tratamientos (tratamiento\*dosis) que presentaban una respuesta similar con respecto a las variables  $As^{DTPA}$ ,  $Se^{DTPA}$  y  $Se^{AA}$ . Las diferentes condiciones experimentales tratamiento\*dosis consideradas fueron proyectadas sobre un gráfico bidimensional para identificar aquellos clusters que producían una reducción, tanto de la lixiviabilidad de As con DTPA, como de la lixiviabilidad de Se con DTPA y AA (tratamientos óptimos\*dosis). Todos los análisis estadísticos fueron realizados con el programa SPSS v. 17,0 (SPSS, Inc., Chicago, IL).

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1. Efecto de los tratamientos en la lixiviabilidad de los metaloides

Los índices de lixiviabilidad de las muestras enmendadas variaron en función del tipo de extractante, del elemento y del tratamiento (Tabla V.1.). Los tratamientos efectivos para reducir la extractabilidad de los aniones fueron aquellos que presentaron índices de extractabilidad por debajo de uno.

En todas las muestras tratadas, el índice de lixiviabilidad  $As^{AA}$  fue mayor que la unidad. Este resultado puede indicar que los mecanismos de retención inducidos por los tratamientos, no son muy resistentes a la acidificación. Además, las posibles fases sólidas originadas y los polímeros hidroxil-alumínicos amorfos, formados después de la aplicación de las enmiendas, pueden disolverse al pH ligeramente ácido (4,93) de la solución AA, promoviendo la lixiviación del As, a pesar de los fuertes enlaces entre los átomos de oxígeno del grupo arseniato y los grupos funcionales de los polímeros Al-OH. Por esta razón, la variable  $As^{AA}$  no fue tomada en cuenta en los posteriores análisis.

En general, la aplicación de las enmiendas en la dosis más alta (1%, dosis 2) produjo unos índices de lixiviabilidad menores que cuando la enmienda se aplicó en la dosis baja (0,5%, dosis 1) (Tabla V.1.). Los tratamientos más efectivos para la reducción de  $As^{DTPA}$  fueron  $CCB_2$ ,  $(YR+CCB)_2$  y  $EA_2$ , con unos índices de lixiviabilidad de 0,60, 0,71 y 0,75, respectivamente. En el caso del Se, los índices de lixiviabilidad más bajos después de la extracción con DTPA fueron obtenidos como resultado de la adición de los tratamientos CCB, YR y FY, todos ellos en la dosis alta. Además, estos tratamientos también resultaron ser efectivos en la extracción con AA (Tabla V.1.). La extracción de Se también disminuyó en las muestras tratadas con  $(FY+EA+CCB)_1$ , con un índice de lixiviabilidad de 0,91 (Tabla V.1.).

**Tabla V.1.** Índices de lixiviabilidad normalizados de As y Se después de la extracción con DTPA y AA (n=3).

	Tratamientos												
	Dosis <sup>c</sup>	FY <sup>d</sup>	YR	EA	CCB	FY+EA	YR+EA	FY+CCB	YR+CCB	EA+CCB	FY+EA+CCB	YR+EA+CCB	PSE <sup>e</sup>
As <sup>DTPAa</sup>	1	2,46	1,56	0,84	1,16	1,18	0,91	1,71	1,29	1,05	1,05	1,07	0,06
As <sup>AAb</sup>	1	4,96	2,85	4,69	2,05	3,69	2,89	3,64	2,96	4,75	3,72	4,36	0,29
As <sup>DTPA</sup>	2	1,58	0,95	0,75	0,60	0,98	0,84	1,17	0,71	0,77	0,86	0,80	0,06
As <sup>AA</sup>	2	4,63	2,13	5,01	2,67	6,05	4,07	5,90	3,44	4,39	5,01	4,33	0,29
Se <sup>DTPA</sup>	1	1,27	1,11	0,93	1,47	1,16	0,82	1,14	1,01	1,45	0,91	0,99	0,08
Se <sup>AA</sup>	1	1,77	1,18	1,58	1,51	1,46	1,26	0,92	0,83	2,44	1,53	1,31	0,16
Se <sup>DTPA</sup>	2	0,75	0,76	0,92	0,64	1,01	1,02	1,31	1,00	1,12	1,13	1,15	0,08
Se <sup>AA</sup>	2	0,91	0,89	1,69	0,97	1,96	2,11	2,41	1,98	3,32	3,28	2,43	0,16

<sup>a</sup> As<sup>DTPA</sup>, Se<sup>DTPA</sup>, índices de lixiviabilidad de As y Se después de la extracción con DTPA.

<sup>b</sup> As<sup>AA</sup>, Se<sup>AA</sup>, índices de lixiviabilidad de As y Se después de la extracción con Ácido Acético.

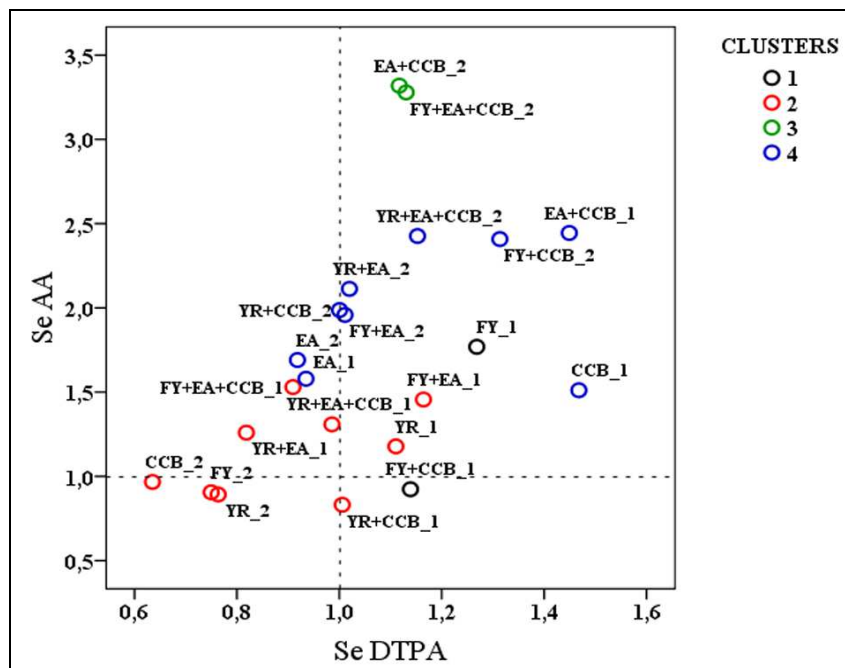
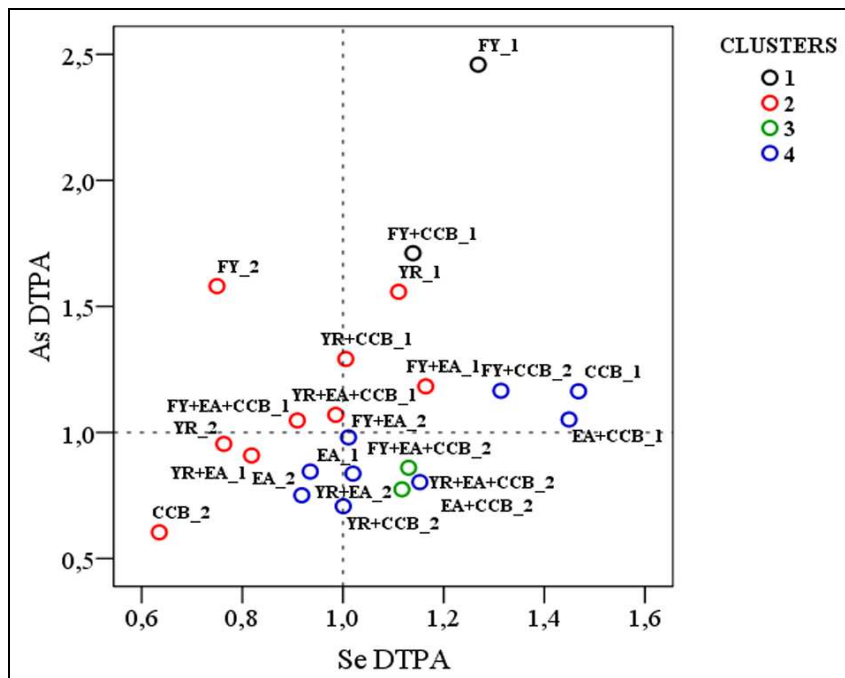
<sup>c</sup> Dosis 1 = 0,5%; dosis 2 = 1%.

<sup>d</sup> FY, fosfoyeso; YR, yeso rojo; EA, espuma de azucarería; CCB, cenizas de la combustión de biomasa.

<sup>e</sup> PSE, error estándar común ( $P \leq 0,05$ ).

#### 4.2. Identificación de los tratamientos más efectivos

Con el objetivo de identificar aquellos tratamientos\*dosis que reducen tanto la lixiviabilidad de As con DTPA, como la lixiviabilidad de Se con DTPA y AA, los índices de lixiviabilidad normalizados de las distintas condiciones experimentales (tratamientos\*dosis) fueron proyectados en un gráfico bidimensional. Se utilizó el Análisis Cluster K-medias (AC) para determinar los grupos de tratamientos (tratamiento\*dosis) que presentaban una respuesta similar con respecto a estas variables. El AC dividió los tratamientos en cuatro clusters, según se muestra en la Figura V.1. Los tratamientos óptimos para reducir la extracción de As y Se fueron aquellos que se localizaron en el cuadrante inferior izquierdo, donde los índices de lixiviabilidad fueron menores que uno. Los tratamientos que en ambas gráficas se situaron en esta posición, se definieron como tratamientos efectivos para reducir la biodisponibilidad de As y Se y la movilidad potencial de Se. Estos tratamientos fueron las cenizas de combustión de biomasa y el yeso rojo, ambos en la mayor dosis aplicada (CCB<sub>2</sub> y YR<sub>2</sub>).



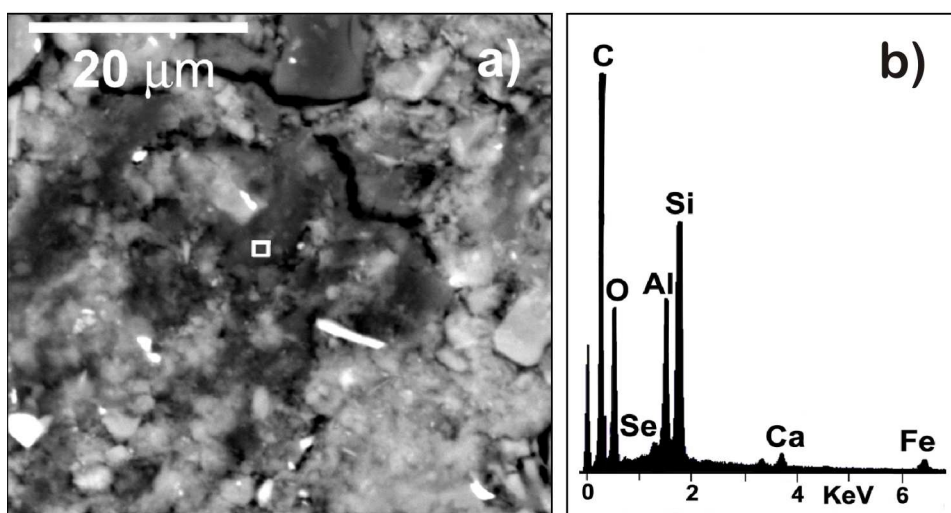
**Figura V.1.** Análisis Cluster K-medias (AC).  $As^{DTPA}$ ,  $Se^{DTPA}$ , índices de lixiviabilidad de As y Se después de la extracción con DTPA.  $Se^{AA}$ , índice de lixiviabilidad de Se después de la extracción con Ácido Acético.



#### 4.3. Mecanismos de sorción de los metaloides después de la aplicación de los tratamientos CCB<sub>2</sub> y YR<sub>2</sub>: Observaciones por SEM

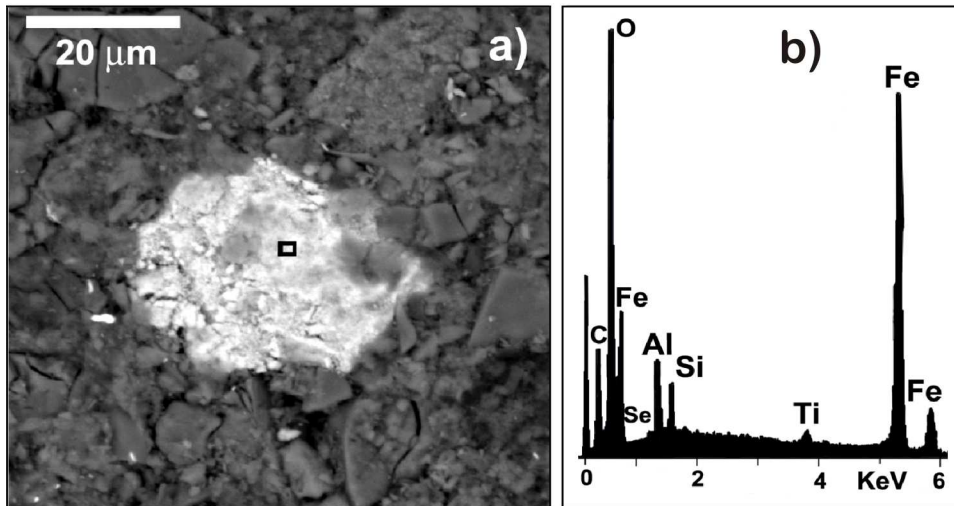
De todos los tratamientos aplicados, sólo los tratamientos CCB<sub>2</sub> y YR<sub>2</sub> resultaron efectivos para reducir la extractabilidad de As y Se. Diferentes mecanismos de sorción pueden estar involucrados en la reducción de la lixiviabilidad de los metaloides después de la aplicación de estos tratamientos.

Las observaciones por microscopía electrónica de barrido (SEM-BSE) de las muestras tratadas con CCB<sub>2</sub> mostraron la presencia de Se asociado a agregados de materia orgánica (Figura V.2.). La materia orgánica presente en las cenizas (6,4%) puede aumentar la sorción de Se en las muestras, de acuerdo con los resultados de Singh et al. (1981) los cuales mostraron el papel complejante de la materia orgánica sobre el Se y Levesque (1974) que indicó la tendencia del Se a quedar retenido en complejos organometálicos. Sin embargo, no se encontró As asociado a la materia orgánica, de acuerdo con los trabajos de Fitz y Wenzel (2002) y Waltham y Eick (2002), quienes concluyeron que no existían evidencias de la contribución de la materia orgánica en la sorción de cantidades significativas de As en suelos.



**Figura V.2.** (a) Imagen SEM-BSE mostrando agregados de materia orgánica en las muestras tratadas con CCB<sub>2</sub> y (b) su correspondiente espectro de energía dispersiva de rayos X, donde se aprecia la presencia de Se. El cuadrado pequeño indica la zona analizada.

En las muestras tratadas con  $\text{CCB}_2$ , también se observaron importantes cantidades de Se asociadas a los oxi-hidróxidos de Fe, identificados en la composición mineralógica del suelo (Figura V.3.). Sin embargo, es importante destacar que el As no se encontró asociado con la presencia de estos componentes. Este resultado está de acuerdo con los trabajos de Redman et al. (2002), donde se demostró que la materia orgánica podía competir con el As por las posiciones de sorción, desplazando tanto al As(V) como al As(III) de los óxidos de Fe.



**Figura V.3.** (a) Imagen SEM-BSE mostrando compuestos de Fe en las muestras tratadas con  $\text{CCB}_2$  y (b) su correspondiente espectro de energía dispersiva de rayos X, mostrando la presencia de Se. El cuadrado pequeño indica la zona analizada.

Otros mecanismos de retención, no confirmados en este trabajo, pueden haber influido en la reducción de la lixiviabilidad de As. Al pH alcanzado en las muestras tratadas con  $\text{CCB}_2$  (6,6, Tabla V.2.), la adsorción de As puede verse favorecida por la presencia de Ca, dando lugar a la formación de precipitados estables de As-Ca de diferente solubilidad, como minerales tipo farmacolita ( $\text{CaHAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) (Alexandratos et al., 2007). Sin embargo, los resultados, obtenidos en este trabajo, tanto por SEM como por difracción de rayos X, no demostraron la presencia de estos compuestos. Por otro lado, la adsorción de Ca, presente en una proporción considerable en las cenizas, puede producir cargas positivas en las superficies minerales del suelo, que favorecerían la adsorción de especies de As, de acuerdo con las observaciones de Jia y Demopoulos (2005) en muestras de ferrihidrita tratadas con yeso. Nuestros resultados de SEM no confirmaron estas observaciones.

**Tabla V.2.** Valores de pH<sub>a</sub> de las mezclas suelo-subproductos después de la incubación.

	Dosis 1 <sup>a</sup>	Dosis 2
CONTROL <sub>1</sub> <sup>b</sup>		5,81
CONTROL <sub>2</sub> <sup>c</sup>		6,02
FY <sup>d</sup>	5,05	4,55
YR	5,17	4,93
EA	6,52	7,60
CCB	6,21	6,59
FY + EA	5,93	6,35
YR + EA	5,84	6,66
FY + CCB	5,47	5,85
YR + CCB	5,45	6,04
EA + CCB	6,49	8,05
FY + EA + CCB	6,20	7,30
YR + EA + CCB	6,32	7,31

<sup>a</sup> Dosis 1 = 0,5%; dosis 2 = 1%.

<sup>b</sup> Suelo contaminado sin enmendar para los tratamientos simples.

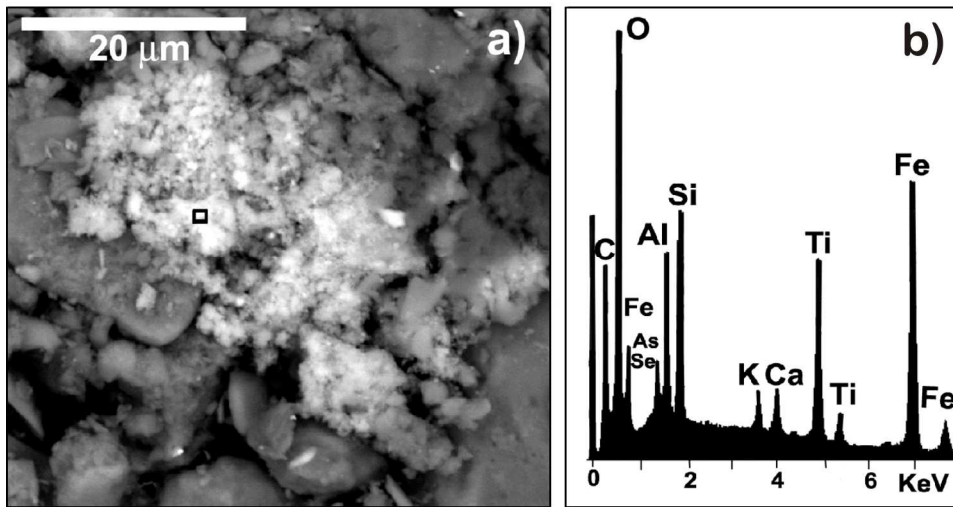
<sup>c</sup> Suelo contaminado sin enmendar para los tratamientos dobles y triples.

<sup>d</sup> FY, fosfoyeso; YR, yeso rojo; EA, espuma de azucarería; CCB, cenizas de la combustión de biomasa.

En las muestras tratadas con YR<sub>2</sub>, las observaciones por microscopía electrónica de barrido (SEM-BSE) mostraron la presencia de Se asociado a los oxi-hidróxidos de Fe y Ti, presentes no solo en el yeso rojo en forma de maghemita y rutilo, sino también en el suelo como hematites y goethita (Figura V.4.). Al pH de las muestras enmendadas con YR (4,9, Tabla V.2.) la especie predominante de Se es el selenito (Se<sup>4+</sup>) (Adriano, 2001), el cual es adsorbido más fuertemente que el selenato (Se<sup>6+</sup>) sobre las superficies de los oxi-hidróxidos de Fe, formando complejos de esfera externa (Balistreri y Chao, 1990). La maghemita, presente en el yeso rojo, puede desempeñar un papel importante en la sorción de Se como ha sido sugerido por Peak y Sparks (2002) en otras muestras de Fe.

Los espectros EDS de las muestras tratadas con YR<sub>2</sub> (Figura V.4.), mostraron concentraciones considerables de As incluidas en los oxi-hidróxidos de Fe y Ti. La maghemita y el rutilo, presentes en el yeso rojo, pueden actuar como adsorbentes importantes de As de acuerdo con los resultados de Hartley et al. (2004), los cuales demostraron que la maghemita aumentó la adsorción de As y O'Reilly et al. (2001) y Pena et al. (2005), que encontraron que el arsenato puede ser adsorbido en micropartículas de rutilo, siendo este mineral efectivo para la extracción de As. Otros mecanismos no descartados para reducir la movilidad del As pueden ser la formación de arsenatos de hierro amorfos (FeAsO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O) (Carlson et al., 2002; Hartley y Lepp, 2008) o la retención a través de intercambio de ligandos de las especies de As por OH<sub>2</sub> y OH<sup>-</sup>

en las esferas de coordinación de los átomos de Fe estructurales de la superficie (Jain et al., 1999).

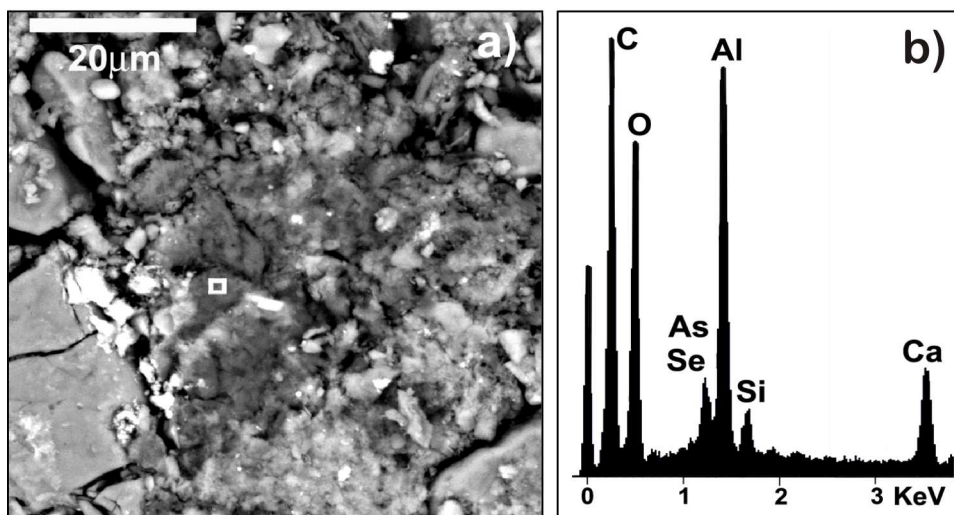


**Figura V.4.** (a) Imagen SEM-BSE mostrando compuestos de Fe/Ti en las muestras tratadas con  $YR_2$  y (b) su correspondiente espectro de energía dispersiva de rayos X, donde se aprecia la presencia de As y Se. El cuadrado pequeño indica la zona analizada.

Otras observaciones por microscopía electrónica de barrido (SEM-BSE) de las muestras tratadas con  $YR_2$ , confirmaron la formación de polímeros hidroxialumínicos amorfos que contenían cantidades significativas de As y Se. Además, en la composición química de los polímeros se encontraron cantidades considerables de Ca (Figura V.5.). La aplicación de enmendantes yesíferos a suelos ácidos podría producir la formación de polímeros hidroxialumínicos amorfos (Garrido et al., 2005) con gran capacidad de sorción de As (Van Der Hoek et al., 1994). Durante la polimerización del aluminio, los aniones arsenato y selenato se pueden incorporar a la estructura de los polímeros hidroxialumínicos amorfos dando lugar a la formación de nuevas capas/clusters de hidróxido de Al, que incluyen complejos de sorción de As y Se en su estructura (Arai y Sparks, 2002). Una vez que los elementos quedan específicamente retenidos en la superficie de los polímeros hidroxialumínicos, pueden llegar a ser fijados irreversiblemente como resultado de varios mecanismos, como pueden ser la migración del elemento dentro de los microporos de la superficie del óxido, la difusión de los iones en la red cristalina de los óxidos, o quizás la oclusión de los elementos (Bradl, 2004; Gray et al., 2006).

Aparte de estas evidencias, la presencia de sulfatos ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) en las muestras tratadas con yeso rojo podría reducir la lixiviabilidad del Se, según los resultados de Mikkelsen (1989), quien demostró que la concentración de Se en cultivos forrajeros disminuyó después de la aplicación de fertilizantes sulfatados. Sin embargo, en el caso del As, la presencia de una considerable cantidad de sulfatos podría disminuir su adsorción, debido a la competencia de  $\text{SO}_4^{2-}$  y As por las posiciones de sorción/coprecipitación (Carlson et al., 2002). Esta sorción competitiva entre los iones sulfato y arseniato por las posiciones de sorción podría conducir a lo aniones As hacia posiciones de sorción más específicas (Aguilar-Carrillo et al., 2006).

En nuestras observaciones con SEM no se encontró As asociado a los filosilicatos, por lo que no se pueden establecer conclusiones a cerca de otros mecanismos de sorción de As posibles, tales como la formación de complejos ternarios resultantes de la sorción cooperativa de aniones arseniato ( $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ ,  $\text{H}_2\text{AsO}_4^{2-}$ ) y cationes como  $\text{Ca}^{2+}$  sobre la superficie de los minerales de la arcilla.



**Figura V.5.** (a) Imagen SEM-BSE mostrando formaciones masivas de polímeros hidroxí-alumínicos en las muestras tratadas con  $\text{YR}_2$  y (b) su correspondiente espectro de energía dispersiva de rayos X, donde se aprecia la presencia de Ca, As y Se. El cuadrado pequeño indica la zona analizada.

## 5. CONCLUSIONES

De todos los tratamientos aplicados, únicamente las cenizas y el yeso rojo, ambos en la dosis del 1% (CCB<sub>2</sub> y YR<sub>2</sub>), son los más efectivos para reducir la lixiviabilidad de As y Se, conjuntamente. Sin embargo, los mecanismos de retención inducidos en los suelos tratados con estas enmiendas no son resistentes a una ligera acidificación.

Los análisis mediante microscopía electrónica de barrido (SEM-BSE) de las muestras tratadas con CCB<sub>2</sub> mostraron la presencia de Se asociado a agregados de materia orgánica. La gran cantidad de materia orgánica presente en este subproducto desempeña un papel complejante sobre el Se. Además, este elemento tóxico también se encontró incluido en los oxi-hidróxidos de Fe, identificados en la composición mineralógica del suelo.

En el caso de las muestras tratadas con YR<sub>2</sub>, los análisis EDS mostraron la presencia de As y Se asociados a fases de Fe y Ti, presentes no solo en el subproducto como maghemita y rutilo, sino también en el suelo como hematites y goethita. Además, la aplicación de yeso rojo induce a la formación y retención en el suelo de polímeros hidroxialumínicos amorfos que incluyen As y Se en su composición química.

Los resultados de este Capítulo indican que los subproductos industriales yeso rojo y cenizas de la combustión de biomasa, ambos en la dosis del 1%, son enmiendas eficaces para reducir la lixiviabilidad de As y Se en suelos contaminados. Estos resultados aumentan el número de elementos tóxicos que pueden ser inmovilizados en suelos contaminados.

## **6. BIBLIOGRAFÍA**

- Adriano, D.C., 2001. Trace elements in terrestrial environments. Biogeochemistry, bioavailability, and risks of metals, Springer-Verlag, New York.
- Aguilar-Carrillo, J., Garrido, F., Barrios, L., García-González, M.T., 2006. Sorption of As, Cd and TI as influenced by industrial by-products applied to an acidic soil: equilibrium and kinetic experiments. *Chemosphere* 65, 2377-2387.
- Aguilar-Carrillo, J., Barrios, L., Garrido, F., García-González, M.T., 2007. Effects of industrial by-products amendments on As, Cd and TI retention/release in an element-spiked acidic soil. *Applied Geochemistry* 22, 1515-1529.
- Aguilar-Carrillo, J., Garrido, F., Barrios, L., García-González, M.T., 2009. Induced reduction of the potential leachability of As, Cd and TI in an element-spiked acid soil by the application of industrial by-products. *Geoderma* 149, 367-372.
- Alexandratos, V.G., Elzinga, E.J., Reeder, R.J., 2007. Arsenate uptake by calcite: Macroscopic and spectroscopic characterization of adsorption and incorporation mechanisms. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71, 4172-4187.
- Arai, Y., Sparks, D.L., 2002. Residence time effects on arsenate surface speciation at the aluminium oxide-water interface. *Soil Science* 167, 303-314.
- Arthur, M.A., Rubin, G., Woodbury, P.B., Weinstein, L.H., 1993. Gypsum amendment to soil can reduce selenium uptake by alfalfa grown in the presence of coal fly ash. *Plant and Soil* 148, 83-90.
- Balistreri, L.S., Chao, T.T., 1990. Adsorption of selenium by amorphous iron oxyhydroxide and manganese dioxide. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 54, 739-751.
- Bradl, H.B., 2004. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. *Journal of Colloid and Interface Science* 277, 1-18.
- Cao, X., Ma, L.Q., 2004. Effects of compost and phosphate on plant arsenic accumulation from soils near pressure-treated wood. *Environmental Pollution* 132, 435-442.

- Carlson, C.L., Adriano, D.C., Dixon, P.M., 1991. Effects of soil-applied selenium on the growth and selenium content of a forage species. *Journal of Environmental Quality* 20, 363-368.
- Carlson, L., Bigham, J.M., Schwertmann, U., Kyek, A., Wagner, F., 2002. Scavenging of As from acid mine drainage by Schwertmannite and ferrihydrite: a comparison with synthetic analogues. *Environmental Science and Technology* 36, 1712-1719.
- Chen, M., Ma, L.Q., 2001. Comparison of three aqua regia digestion methods for twenty florida soils. *Soil Science Society of America Journal* 65, 491-499.
- Eary, L.E., Rai, D., Mattigod, S.V., Ainsworth, C.C., 1990. Geochemical factors controlling the mobilization of inorganic constituents from fossil fuel combustion residues: II. Review of the minor elements. *Journal of Environmental Quality* 19, 202-214.
- Fitz, W.J., Wenzel, W.W., 2002. Arsenic transformations in the soil/rhizosphere/plant system: fundamentals and potential application to phytoremediation. *Journal of Biotechnology* 99, 259-278.
- Garrido, F., Illera, V., García-González, M.T., 2005. Effect of the addition of gypsum- and lime-rich industrial by-products on Cd, Cu and Pb availability and leachability in metal-spiked acid soils. *Applied Geochemistry* 20, 397-408.
- Genc-Fuhrman, H., Bregnhøj, H., McConchie, D., 2005. Arsenate removal from water using sand–red mud columns. *Water Research* 39, 2944-2954.
- Goldberg, S., Hyun, S., Lee, L.S., 2008. Chemical modeling of arsenic (III, V) and selenium (IV, VI) adsorption by soils surrounding ash disposal facilities. *Vadose Zone Journal* 7, 1231-1238.
- Gray, C.W., Dunham, S.J., Dennis, P.G., Zhao, F.J., McGrath, S.P., 2006. Field evaluation of in situ remediation of a heavy metal contaminated soil using lime and red mud. *Environmental Pollution* 142, 530-539.
- Hartley, W., Edwards, R., Lepp, N.W., 2004. Arsenic and heavy metal mobility in iron oxide-amended contaminated soils as evaluated by short and long-term leaching tests. *Environmental Pollution* 131, 495-504.



- Hartley, W., Lepp, N.W., 2008. Effect of in situ soil amendments on arsenic uptake in successive harvests of ryegrass (*Lolium perenne* cv Elka) grown in amended As-polluted soils. *Environmental Pollution* 156, 1030-1040.
- Jain, A. Raven, K.P., Loeppert, R.H., 1999. Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: surface charge reduction and net OH<sup>-</sup> release stoichiometry. *Environmental Science and Technology* 33, 1179-1184.
- Jia, Y., Demopoulos, G.P., 2005. Adsorption of arsenate onto ferrihydrite from aqueous solution: influence of media (sulfate vs nitrate), added gypsum and pH alteration. *Environmental Science and Technology* 39, 9523-9527.
- Kundu, S., Gupta, A.K., 2006. Adsorptive removal of As(III) from aqueous solution using iron oxide coated cement (IOCC): Evaluation of kinetic, equilibrium and thermodynamic models. *Separation and Purification Technology* 51, 165-172.
- Levesque, M., 1974. Some aspects of selenium relationships in eastern canadian soils and plants. *Canadian Journal of Soil Science* 54, 205-214.
- Lindsay, W.L., 1979. *Chemical equilibria in soils*, John Wiley & Sons, New York.
- Lombi, E., Hamon, R.E., Wieshammer, G., McLaughlin, M.J., McGrath, S.P., 2004. Assessment of the use of industrial by-products to remediate a copper- and arsenic-contaminated soil. *Journal of Environmental Quality* 33, 902-910.
- Mackowiak, C.L., Amacher, M.C., 2008. Soil sulfur amendments suppress selenium uptake by alfalfa and western wheatgrass. *Journal of Environmental Quality* 37, 772-779.
- Mikkelsen, R.L., Page, A.L., Bingham, F.T., 1989. Factors affecting selenium accumulation by agricultural crops. In: Jacobs, L.W. (Ed.). *Selenium in Agriculture and the Environment*. Society of Agronomy, Inc., Wisconsin, USA, pp. 69-94.
- O'Reilly, S.E., Strawn, D.G., Sparks, D.L., 2001. Residence time effects on arsenate adsorption/desorption mechanisms on goethite. *Soil Science Society of America Journal* 65, 67-77.

- Peak, D., Sparks, D.L., 2002. Mechanisms of selenate adsorption on iron oxides and hydroxides. *Environmental Science and Technology* 36, 1460-1466.
- Pena, M.E., Korfiatis, G.M., Patel, M., Lippincott, L., Meng, X., 2005. Adsorption of As(V) and As(III) by nanocrystalline titanium dioxide. *Water Research* 39, 2327-2337.
- Redman, A.D., Macalady, D.L., Ahmann, D., 2002. Natural organic matter affects arsenic speciation and sorption onto hematite. *Environmental Science and Technology* 36, 2889-2896.
- Simon, M., Ortíz, I., García, I., Fernández, E., Fernández, J., Dorransoro, C., Aguilar, J., 1999. Pollution of soils by the toxic spill of a pyrite mine (Aznalcóllar, Spain). *The Science of the Total Environment* 242, 105-115.
- Singh, M., Singh, N., Relan, P.S., 1981. Adsorption and desorption of selenite and selenate selenium on different soils. *Soil Science* 132, 134-141.
- Van Der Hoek, E.E., Bonouvrie, P.A., Comans, R.N., 1994. Sorption of As and Se on mineral components of fly ash: relevance for leaching processes. *Applied Geochemistry* 9, 403-412.
- Waltham, C.A., Eick, M.J., 2002. Kinetics of arsenic adsorption on goethite in the presence of sorbed silicic acid. *Soil Science Society of America Journal* 66, 818-825.

**VI. EFECTO DE LA APLICACIÓN DE LOS SUBPRODUCTOS INDUSTRIALES PARA LA REDUCCIÓN DE LA LIXIVIABILIDAD POTENCIAL DE DETERMINADOS ELEMENTOS TÓXICOS EN UN SEDIMENTO DE LA MINA DE SÃO DOMINGOS (PORTUGAL)**

---

1. RESUMEN	110
2. INTRODUCCIÓN	111
3. SELECCIÓN DE LOS TRATAMIENTOS MÁS EFECTIVOS PARA LOS ELEMENTOS Pb, Zn, Ni y As	112
4. EVALUACIÓN DE LA APLICACIÓN DE LOS TRATAMIENTOS SELECCIONADOS PARA LA REDUCCIÓN DE LA LIXIVIABILIDAD DE Pb, Cu, Zn, Mn y As	117
4.1. Materiales y Métodos	117
4.1.1. Experimentos de incubación y lixiviación	117
4.1.2. Estudio de los lixiviados	118
4.1.3. Estudio por difracción de rayos X	119
4.1.4. Análisis estadístico	119
4.2. Resultados	119
4.2.1. Evolución temporal del pH y la conductividad eléctrica (CE) en los lixiviados	119
4.2.2. Evolución temporal de las concentraciones de Fe, S y Ca	121
4.2.3. Evolución temporal de las concentraciones de Zn, Cu, Pb, Mn y As	125
4.2.4. Efecto de la aplicación de los subproductos en la formación de especies cristalinas	132
4.3. Discusión	134
4.3.1. Influencia del pH en la retención de los elementos tóxicos. Comportamiento del Fe, S y Ca	134
4.3.2. Tratamientos más efectivos para reducir la lixiviabilidad del conjunto de elementos tóxicos	137
4.3.3. Tratamientos más efectivos para reducir la lixiviabilidad de cada elemento tóxico	140
4.4. Conclusiones	142
5. ESPECIACIÓN DE Pb, Cu, Zn, Mn y As EN LA FASE SÓLIDA DEL SEDIMENTO ENMENDADO CON LOS SUBPRODUCTOS	143
5.1. Materiales y Métodos	143
5.1.1. Procedimiento de extracción secuencial	143
5.1.2. Análisis estadístico	144
5.1.3. Estudio por difracción de rayos X de la fracción residual procedente de la aplicación del método BCR-SM&T	145
5.2. Resultados	145
5.2.1. Distribución de los elementos en las distintas fracciones	145
5.2.2. Composición mineralógica de la fracción residual	150
5.3. Discusión	152
5.3.1. Efecto de los tratamientos en la especiación de los elementos	152
5.4. Conclusiones	156
6. BIBLIOGRAFÍA	157

## 1. RESUMEN

Una vez seleccionados los tratamientos más efectivos para reducir la movilidad tanto de cationes como de aniones, en función de los resultados obtenidos en los Capítulos previos, se realizaron una serie de experimentos de incubación y lixiviación utilizando un sedimento altamente contaminado con Pb, As, Zn, Mn y Cu, procedente de la mina de São Domingos. Las muestras de sedimento fueron mezcladas con los subproductos incluidos en los tratamientos EA, EA+CCB, YR+CCB y YR+EA+CCB y se empaquetaron en columnas, dejando dos muestras de sedimento sin tratar (controles). Después de los experimentos de lixiviación, se calculó el porcentaje de retención de cada uno de los elementos tóxicos en las distintas columnas tratadas, con respecto a las columnas control. Posteriormente, mediante un procedimiento de extracción química secuencial, se evaluó la movilidad potencial de los elementos retenidos como resultado de los distintos tratamientos. Todas las enmiendas consiguieron neutralizar la acidez del sedimento, debido al carbonato cálcico y a los óxidos de calcio aportados por los subproductos. Los tratamientos EA y YR+EA+CCB fueron los más efectivos para reducir la lixivabilidad del conjunto de elementos tóxicos presentes en el sedimento de mina. Las mezclas de EA+CCB y YR+CCB también disminuyeron significativamente la movilidad de Cu y Mn. Los resultados obtenidos en la extracción secuencial indicaron una redistribución de los elementos de la fracción residual (R) a fracciones más móviles y disponibles. En general, en todos los tratamientos, Cu, Pb y As se asociaron fundamentalmente con los oxi-hidróxidos de Fe, Al y Mn (FII), mientras que Zn y Mn se encontraron mayoritariamente asociados a los carbonatos (FIII) aportados por los subproductos. En resumen, la adición de estos subproductos a un sedimento de mina altamente contaminado redujo la lixivabilidad potencial tanto de elementos catiónicos como aniónicos. Sin embargo, los mecanismos de retención inducidos no son resistentes a una fuerte acidificación, por lo que será necesario mantener los valores de pH por encima de ciertos niveles para conseguir una remediación eficaz a largo plazo.

## 2. INTRODUCCIÓN

Una vez evaluado el efecto de la aplicación de los subproductos, espuma de azucarería, fosfoyeso, yeso rojo y cenizas de la combustión de biomasa, para la reducción de la biodisponibilidad y lixiviabilidad potencial de cationes y aniones en un suelo contaminado en el laboratorio, los objetivos específicos de este Capítulo consisten en:

- 1) Seleccionar los tratamientos y la dosis más efectiva para la retención conjunta de cationes y aniones, en función de los resultados obtenidos en los Capítulos previos.
- 2) Aplicar los tratamientos seleccionados anteriormente a un escenario de contaminación real, la mina de São Domingos (Portugal), para reducir la movilidad de los elementos tóxicos Pb, Zn, Cu, Mn y As.
- 3) Establecer los cambios producidos en la distribución de los elementos tóxicos en la fase sólida del sedimento de mina, como consecuencia de la aplicación de las enmiendas.

La mina de São Domingos, perteneciente a la Faja Pirítica Ibérica, constituye una de las minas abandonadas más interesantes de Portugal, debido a su gran extensión y al volumen de mineral extraído durante su explotación (25 millones de toneladas) (Batista, 2000). Este yacimiento fue elegido como zona de estudio debido a las altas concentraciones de elementos contaminantes presentes en sus sedimentos. A pesar de que su explotación terminó hace más de 40 años, actualmente sigue siendo un importante foco de contaminación por elementos tóxicos (Álvarez Valero et al., 2008). A su alrededor existe una extensa área de cursos de agua y sedimentos fuertemente contaminados por metales y metaloides, sobre la que no se han aplicado medidas de protección ambiental (Quental et al., 2002). El objetivo de este estudio consistió en reducir la lixiviación del conjunto de contaminantes presentes en el sedimento (Cu, Pb, As, Zn, Cu, Mn), contribuyendo a reducir el impacto ambiental causado por la mina.

### 3. SELECCIÓN DE LOS TRATAMIENTOS MÁS EFECTIVOS PARA LOS ELEMENTOS Pb, Zn, Ni y As

Se han seleccionado los tratamientos más efectivos para reducir la lixiviabilidad de las especies catiónicas (Pb, Zn y Ni) y aniónicas (As y Se) estudiadas separadamente en los Capítulos IV y V en el suelo de Cañamero contaminado en el laboratorio. Posteriormente, se evaluará la aplicación de estos tratamientos para la reducción de la movilidad de elementos tóxicos de distinta naturaleza iónica presentes en un escenario de contaminación real, la mina de São Domingos (Portugal).

El sedimento seleccionado de la mina de São Domingos (caracterizado en el Capítulo III) presenta una elevada concentración de As y Pb, siendo también destacable el contenido en Cu, Zn y Mn. Por el contrario, el Ni se encuentra presente en pequeña proporción (Tabla VI.1.).

**Tabla VI.1.** Composición de determinados elementos en el sedimento 2 de la mina de São Domingos.

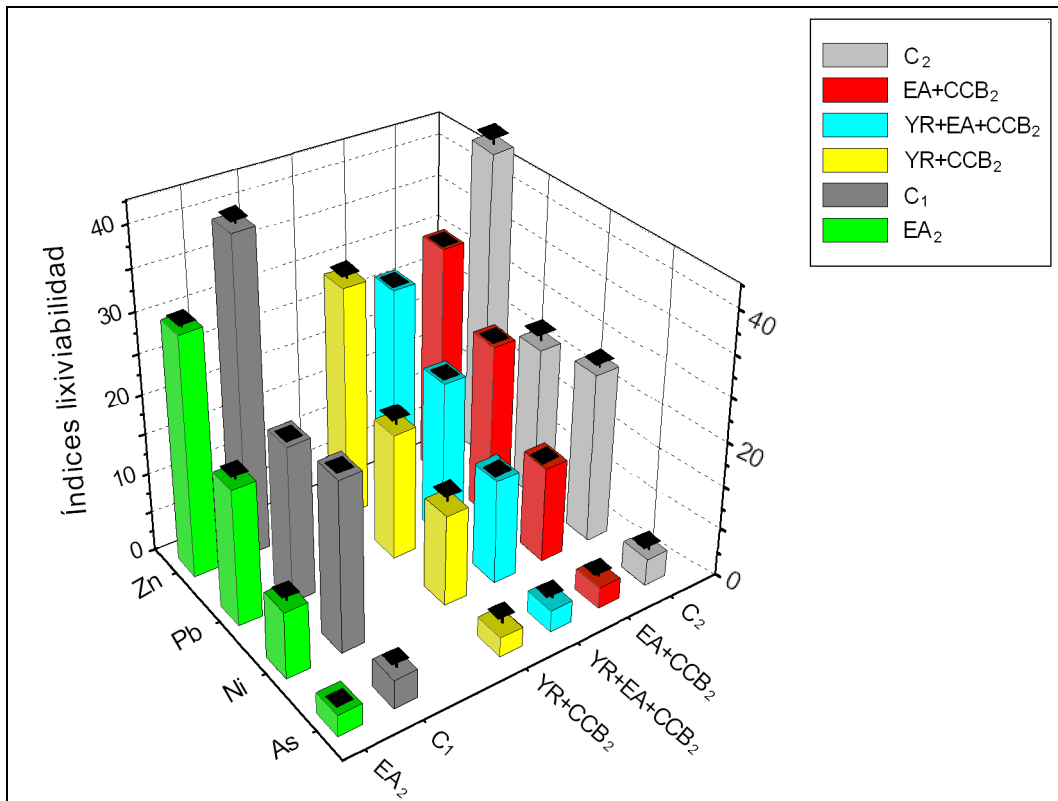
	Fe	S	Mn	Cu	Pb	Zn	As	Ni
	— g kg <sup>-1</sup> —			mg kg <sup>-1</sup> —				
Sedimento 2	101	26	114	269	5.421	219	4.878	23

Se eligieron cuatro de los cinco tratamientos más efectivos para reducir la fracción biodisponible de As (Capítulo V), que resultaron comunes para reducir, a su vez, la biodisponibilidad y lixiviabilidad de Pb, Zn y Ni (Capítulo IV). Por otra parte, se eligió la dosis del 1% para ser utilizada en todos los tratamientos de enmienda, debido a su mayor efectividad respecto a la del 0,5%, según los resultados de los experimentos previos realizados con el suelo de Cañamero.

Los tratamientos seleccionados fueron los siguientes:

1. Espuma (EA<sub>2</sub>)
2. Espuma + cenizas (EA+CCB<sub>2</sub>)
3. Yeso rojo + espuma + cenizas (YR+EA+CCB<sub>2</sub>)
4. Yeso rojo + cenizas (YR+CCB<sub>2</sub>)

En la Figura VI.1. se representan los resultados de los Capítulos IV y V del suelo de Cañamero contaminado y enmendado con los tratamientos anteriores.



**Figura VI.1.** Índices de lixiviabilidad con DTPA del suelo de Cañamero contaminado y enmendado con distintos subproductos. EA<sub>2</sub>, espuma de azucarería 1%, YR<sub>2</sub>, yeso rojo 1%, CCB<sub>2</sub>, cenizas de la combustión de biomasa 1%. C<sub>1</sub>, suelo contaminado sin tratar, control para el tratamiento con EA<sub>2</sub>; C<sub>2</sub>, suelo contaminado sin tratar, control para los tratamientos YR+CCB<sub>2</sub>, YR+EA+CCB<sub>2</sub> y EA+CCB<sub>2</sub>.

Se estudiaron de forma teórica las posibles fases sólidas que podrían formarse tras la aplicación de los distintos tratamientos al sedimento de mina. Para ello se utilizó el programa de modelización geoquímica Visual MINTEQ (Gustafsson, 2002). Además de los cuatro tratamientos seleccionados, se consideró como control el sedimento sin tratar con las enmiendas. Estas nuevas fases sólidas contribuirían a eliminar los elementos tóxicos de la solución del suelo, reduciendo por tanto su lixiviabilidad. Los datos introducidos en el programa de modelización fueron los siguientes: pH de la mezcla del

sedimento y las enmiendas, fuerza iónica (calculada por el programa) y concentración de las distintas especies presentes en el sedimento y en los subproductos (Tabla VI.2.).

**Tabla VI.2.** Parámetros introducidos en el programa de modelización geoquímica Visual MINTEQ para cada uno de los tratamientos.

	EA	EA+CCB	YR+EA+CCB	YR+CCB	CONTROL
pH	6,9	7,5	6,0	4,2	3,4
F.I. <sup>a</sup>	3,9	3,9	3,9	3,9	12,3
Fe <sup>2+<sup>b</sup></sup>	900	900	900	900	900
Fe <sup>3+</sup>	900	900	900	900	900
S	820	820	820	820	820
Mn <sup>2+</sup>	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1
AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	65,1	65,1	65,1	65,1	65,1
Ca <sup>2+</sup>	21,0	48,3	48,3	48,3	- <sup>c</sup>
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	7.566	10.619	15.047	7.481	-
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	844	1.229	5.629	4.785	-
Zn <sup>2+</sup>	3,6	6,8	12,7	12,5	3,4
Pb <sup>2+</sup>	26,2	26,6	26,7	26,7	26,2
Cu <sup>2+</sup>	4,4	5,1	5,8	5,2	4,2

<sup>a</sup> F.I. = fuerza iónica en mM.

<sup>b</sup> concentraciones en mM.

<sup>c</sup> -, no detectado.

Se utilizaron los índices de saturación (IS) calculados por el programa para identificar las fases minerales que podrían controlar la solubilidad de los elementos tóxicos en los distintos tratamientos. Los IS fueron calculados según la expresión  $IS = \log (PAI/K_s)$ , siendo PAI el producto de actividades iónicas y  $K_s$  la constante de solubilidad (Tabla VI.3.).



**Tabla VI.3.** Índices de saturación (IS) de las fases minerales precipitadas (IS > 0) en cada tratamiento según la aplicación del programa de modelización geoquímica Visual MINTEQ.

	EA	EA+CCB	YR+EA+CCB	YR+CCB	CONTROL
<b>Pb</b>					
Anglesita (PbSO <sub>4</sub> )	1,7	1,3	2,3	2,5	-
Cerusita (PbCO <sub>3</sub> )	4,8	4,3	2,8	-	-
Hidrocerusita (Pb <sub>3</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> )	9,9	8,6	3,0	-	-
Larnakita (Pb <sub>2</sub> OSO <sub>4</sub> )	2,3	1,5	-	-	-
Pb <sub>2</sub> OCO <sub>3</sub>	0,1	- <sup>a</sup>	-	-	-
Pb <sub>3</sub> O <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5,3	-	-	-	-
Pb <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	5,8	3,8	-	-	4,3
<b>Cu</b>					
Azurita (Cu <sub>3</sub> (CO <sub>3</sub> )(OH) <sub>2</sub> )	5,8	4,4	5,0	-	-
CuCO <sub>3</sub>	2,2	1,6	2,0	-	-
Cu <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	2,6	0,5	1,8	-	1,5
CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	26,7	27,5	19,7	6,1	13,5
Malaquita (Cu <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (OH) <sub>2</sub> )	3,1	2,3	2,2	22,7	-
<b>As</b>					
Cu <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	2,6	0,5	1,8	-	1,5
FeAsO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O	6,4	6,3	4,2	0,9	4,3
Mn <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .8H <sub>2</sub> O	1,2	1,4	-	0,01	-
Pb <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	5,8	3,8	-	-	4,3
<b>Zn</b>					
Hidrocincita (Zn <sub>5</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub> )	11,9	2,6	-	-	-
Smithsonita (ZnCO <sub>3</sub> )	5,3	3,2	0,4	-	-
ZnCO <sub>3</sub> .H <sub>2</sub> O	-	2,6	-	-	-
<b>Mn</b>					
Mn <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .8H <sub>2</sub> O	1,2	1,4	-	0,01	-
Rhodocrosita (MnCO <sub>3</sub> )	3,4	-	1,6	-	-
MnCO <sub>3</sub> (amorfo)	2,9	3,1	1,4	-	-
<b>Fe</b>					
Fe(OH) <sub>8</sub>	16,9	18,6	14,9	-	1,6
Ferrihidrita	9,6	10,1	6,5	1,4	4,3
Goethita	12,3	12,9	9,2	4,1	7,1
Lepidocrocita (FeOOH)	11,4	12,0	8,4	3,3	6,2
Maghemita	19,3	20,4	13,2	2,9	8,7
Magnetita (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )	33,8	35,4	24,6	10,9	-

<sup>a</sup> - no precipitado.

En las muestras tratadas con EA destacó la formación de fases insolubles de Cu, como  $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , azurita ( $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ ), malaquita ( $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ ) y  $\text{CuCO}_3$ , éstas últimas debido a la presencia de carbonatos aportados por la espuma. Comparado con los otros tratamientos, también se obtuvo un índice de saturación (IS) elevado para el caso de la smithsonita ( $\text{ZnCO}_3$ ) e hidrocincita ( $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ ). En cuanto a las posibles fases sólidas de Pb, destacaron la cerusita ( $\text{PbCO}_3$ ), larnakita ( $\text{PbOSO}_4$ ) y  $\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2$ . Por último, en este tratamiento la rodocrosita ( $\text{MnCO}_3$ ) alcanzó el mayor IS de todos los tratamientos.

Con la aplicación de EA+CCB fue posible la formación de compuestos de Zn, como smithsonita ( $\text{ZnCO}_3$ ) y  $\text{ZnCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . En este tratamiento se obtuvieron los IS más elevados, en comparación con los otros tratamientos, para el arseniato de Mn ( $\text{Mn}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) y el carbonato de Mn ( $\text{MnCO}_3$ , amorfo). En cuanto a los compuestos más importantes en la precipitación del Cu destacó el  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ .

En el caso de la aplicación del tratamiento YR+EA+CCB destacó la formación de fases insolubles de As, como  $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y de Cu como azurita ( $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ ) y  $\text{CuCO}_3$ .

Por último, en las muestras tratadas con YR+CCB, la presencia de fases insolubles fue menor que en los tratamientos anteriores, presentando además índices de saturación bajos. Hay que destacar, sin embargo, la posibilidad de precipitación de malaquita ( $\text{CuCO}_3(\text{OH})_2$ ) con un IS de 22,7, muy superior al de cualquier otra fase presente al aplicar este tratamiento. También fue viable la formación de anglesita ( $\text{PbSO}_4$ ).

## 4. EVALUACIÓN DE LA APLICACIÓN DE LOS TRATAMIENTOS SELECCIONADOS PARA LA REDUCCIÓN DE LA LIXIVIABILIDAD DE Pb, Cu, Zn, Mn y As

### 4.1. Materiales y Métodos

#### 4.1.1. Experimentos de incubación y lixiviación

Los experimentos de incubación y lixiviación se llevaron a cabo utilizando la fracción  $\leq 2$  mm del sedimento 2 de la mina de São Domingos y los tratamientos seleccionados en el apartado anterior: EA, EA+CCB, YR+CCB, YR+EA+CCB, todos ellos en la dosis del 1%.

Los subproductos de cada tratamiento fueron mezclados en estado sólido, en las proporciones establecidas en el Capítulo IV, con 150 g de sedimento. Con el objetivo de disminuir el tiempo necesario para la realización de los experimentos, a esta mezcla se le añadió arena silíceo de granulometría calibrada (tamaño medio 1-2 mm) en una proporción 1:1 en peso, que fue previamente lavada con  $\text{HNO}_3$  y agua ultrapura. Las muestras se empaquetaron en columnas de metacrilato de 6,3 cm de diámetro y 10 cm de longitud, alcanzando una densidad aparente de  $1,2 \text{ g cm}^{-3}$ . Para minimizar la evaporación y favorecer un drenaje uniforme del agua se colocó un papel de filtro en la superficie de las columnas. Todos los experimentos fueron realizados por triplicado. Además, tres columnas adicionales de sedimento sin recibir tratamiento fueron empleadas como control.

Todas las columnas fueron lavadas a temperatura ambiente ( $25 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2$ ) durante 40 días, añadiendo a la superficie de las mismas un total de 50 ml de agua desionizada al día en volúmenes parciales de 10 ml. Estas condiciones de lavado aseguraron una situación de insaturación hídrica en las columnas a lo largo de todo el periodo de experimentación, manteniéndose en todo caso en condiciones oxidantes, ya que un cambio en las condiciones redox afectaría a la forma química de los elementos contaminantes y por tanto a su movilidad. Los lixiviados de cada una de las columnas fueron recogidos cada dos días.

Una vez finalizado el periodo de lavado, las columnas fueron desmanteladas y las muestras secadas en estufa a  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ . Se separó la arena del sedimento y de cada una de las columnas se tomaron dos submuestras, de 0,5 g de sedimento cada una, para la determinación del contenido total de los elementos, previa digestión ácida con una mezcla de 2,5 ml de  $\text{HNO}_3$  14 M y 7,5 ml de HCl 12 M (microondas Ethos 1 Milestone) (Chen, 2001). Todos los extractos fueron filtrados a vacío con filtros de nitrato de celulosa ( $0,45 \text{ } \mu\text{m}$ ), acidificados ( $\text{pH} \approx 2$ ) con  $\text{HNO}_3$  al 65% y almacenados en tubos

de polipropileno a 4 °C para su conservación hasta la determinación de las concentraciones de Fe, S, Pb, Cu, Zn, Mn y As por ICP-OES.

#### 4.1.2. Estudio de los lixiviados

Los lixiviados recogidos durante la incubación fueron filtrados a vacío utilizando filtros de nitrato de celulosa con un tamaño de poro de 0,45  $\mu\text{m}$ . Después de la determinación del pH, las muestras se acidificaron ( $\text{pH} \approx 2$ ) con  $\text{HNO}_3$  al 65% y se almacenaron a 4 °C hasta su análisis. Además del pH, en las muestras de los lixiviados se determinaron la conductividad eléctrica y las concentraciones de Ca, S, Fe, Pb, Cu, Zn, Mn y As por ICP-OES.

El pH fue medido en agua desionizada ( $\text{pH}_a$ ) en suspensión 1:2,5 y la conductividad eléctrica (CE) se midió en suspensión 1:5. Las concentraciones de Ca y S fueron medidas mediante espectrometría de emisión por plasma ICP (equipo Perkin Elmer OPTIMA 4300DV). Los elementos Zn, Mn, Cu, Pb y Fe fueron analizados mediante espectrometría de absorción atómica de llama (equipo Perkin Elmer 1100B). Para la medida del Fe las muestras fueron diluidas añadiendo 10% de cloruro de lantano, con el objetivo de evitar interferencias de sulfatos y fosfatos.

La concentración de As en los lixiviados así como la de Pb, en aquellas muestras en las que su concentración se encontró por debajo del límite de detección del equipo de absorción atómica de llama, fueron medidas mediante espectrometría de absorción atómica con cámara de grafito (equipo Perkin Elmer 4110 ZL Zeeman AA).

El peso de cada columna (150 g) se utilizó para calcular la cantidad de elemento lixiviada por kg de suelo. Posteriormente, se calculó el porcentaje de lixiviación de cada elemento en cada una de las columnas utilizando su concentración total en cada muestra, antes de iniciar el proceso de lavado. Además, se calculó el porcentaje de retención de cada uno de los elementos tóxicos en las distintas columnas tratadas, con respecto a las columnas control.

#### 4.1.3. Estudio por difracción de rayos X

La composición mineralógica de las muestras de sedimento incubado con los subproductos se identificó por difracción de rayos X utilizando un difractómetro Philips X'Pert (radiación  $\text{CuK}\alpha$  monocromada con grafito). Se obtuvieron difractogramas de preparaciones de polvo desorientado y para la estimación semi-cuantitativa de los compuestos cristalinos presentes se utilizó el método RIR normalizado (Chung, 1974) y los valores de la razón de la intensidad de referencia (RIR) para cada fase, suministrados por la base de datos de difracción de polvo (*International Centre for Diffraction Data, ICDD*).

#### 4.1.4. Análisis estadístico

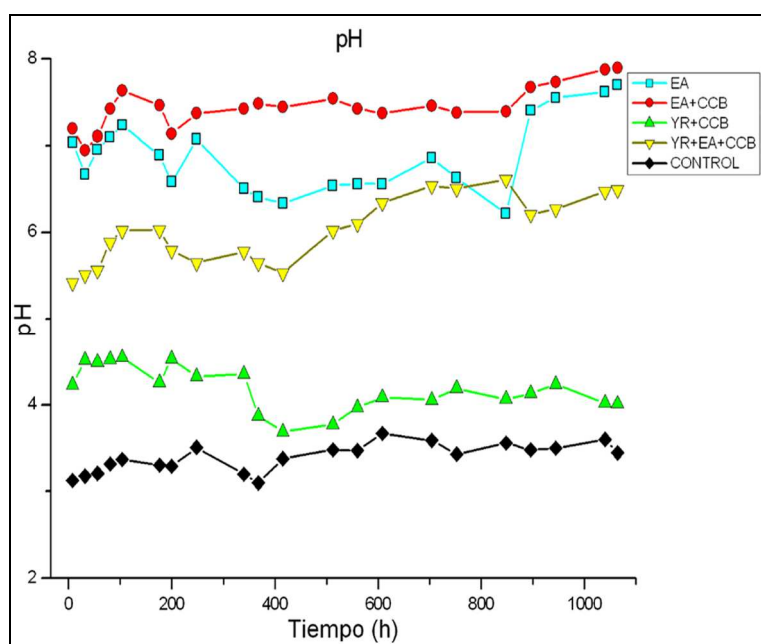
Con el fin de identificar los tratamientos más efectivos para reducir significativamente la lixiviabilidad del conjunto de elementos tóxicos presentes en el sedimento, los porcentajes de lixiviación obtenidos fueron normalizados escalando sobre el valor máximo observado para cada elemento, debido a la diferente respuesta cuantitativa encontrada en cada caso. Se estudió gráficamente la distribución de los valores medios de estos porcentajes normalizados por elemento y tratamiento de tal forma que, los patrones de respuesta para el conjunto de los elementos permitieran identificar los tratamientos que presentaban mayores diferencias sobre el control. Un test-t probó las diferencias estadísticamente significativas de cada tratamiento frente a control. Finalmente, para estudiar el efecto individual de los tratamientos en la lixiviabilidad potencial de cada elemento, se realizó un análisis de la varianza (ANOVA) de una vía [tratamiento], una prueba de homogeneidad de varianzas y pruebas *post-hoc* de Bonferroni. Todos los análisis estadísticos se hicieron con el programa SPSS v. 17,0 (SPSS, Inc., Chicago, IL).

## 4.2. Resultados

### 4.2.1. Evolución temporal del pH y la conductividad eléctrica (CE) en los lixiviados

En las muestras control y en la mayoría de las columnas tratadas, los valores de pH permanecieron constantes a lo largo del tiempo que duraron los experimentos de lavado (Figura VI.2.). En las muestras control, el valor medio de pH fue 3,4, mientras que en todas las columnas tratadas se observó un aumento significativo del pH respecto a este valor. Los valores de pH más elevados se observaron en los lixiviados de las

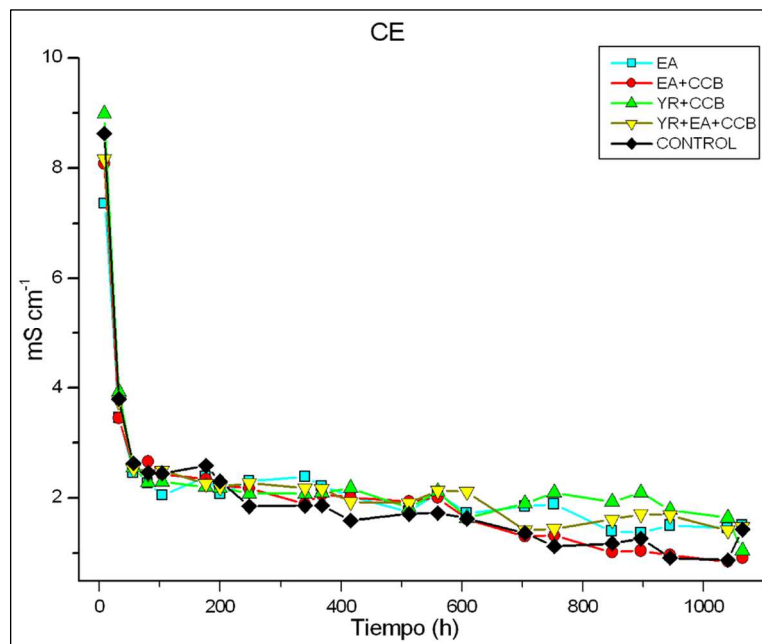
columnas tratadas con la mezcla de EA+CCB, alcanzando un valor medio de 7,4. En los lixiviados de las muestras tratadas con EA el valor medio de pH fue algo inferior (6,9) al del tratamiento con EA+CCB (7,4), debido a la ausencia de las cenizas que presentan un gran efecto encalante. En los lixiviados de las muestras tratadas con EA se observó un ligero aumento del pH al final del periodo de lavado, pasando de un valor de 6,6 en el primer lixiviado a 7,6 en el último. Los lixiviados de las muestras tratadas con YR, YR+EA+CCB y YR+CCB, fueron los que presentaron los valores de pH más bajos, con un valor medio de 6 y 4,2, respectivamente. En las muestras tratadas con YR+EA+CCB también se observó, al igual que en las enmendadas con EA, un incremento paulatino del pH a lo largo de todo el periodo de lavado, pasando de un valor de 5,4 en el primer lixiviado a 6,4 en el último.



**Figura VI.2.** Variación del pH en función del tiempo, en los lixiviados de las columnas tratadas con los subproductos y en las muestras control. □, EA; ●, EA+CCB; ▲, YR+CCB; ▼, YR+EA+CCB; ◆, CONTROL.

La evolución temporal de los valores de CE se caracterizó por una dinámica marcadamente bifásica, tanto en los lixiviados de las muestras tratadas como sin tratar (Figura VI.3.). En una primera etapa del experimento se produjo una disminución muy acusada de la CE. Los valores de este parámetro disminuyeron bruscamente en un breve periodo de tiempo, después de añadir 330 ml de agua, aproximadamente al cuarto

día del experimento. En una segunda etapa, que se extendió hasta el final del periodo de lavado, se observó una disminución de los valores de CE con una pendiente próxima a cero. En la primera etapa se observaron grandes diferencias en función del tratamiento, especialmente entre los valores del primer lixiviado. Los lixiviados de las columnas control presentaron un valor medio de CE en el primer lixiviado, después de la adición de 120 ml de agua, de  $8,6 \text{ mS cm}^{-1}$ . De todas las columnas tratadas, los lixiviados de las mezclas YR+EA+CCB y YR+CCB fueron los que presentaron los valores más elevados de CE,  $8,2$  y  $8,9 \text{ mS cm}^{-1}$ , respectivamente, debido a la lixiviación de los sulfatos presentes en el yeso rojo. En las columnas tratadas con EA+CCB y EA el valor inicial de la primera etapa fue de  $8,1$  y  $7,4 \text{ mS cm}^{-1}$ , respectivamente.



**Figura VI.3.** Variación de la conductividad eléctrica (CE) en función del tiempo, en los lixiviados de las columnas tratadas con los subproductos y en las muestras control. □, EA; ●, EA+CCB; ▲, YR+CCB; ▼, YR+EA+CCB; ◆, CONTROL.

#### 4.2.2. Evolución temporal de las concentraciones de Fe, S y Ca

La evolución temporal de las concentraciones de Fe y S en los lixiviados de las columnas tratadas y en las control fue similar al observado para el caso de la CE, caracterizada por una dinámica bifásica en la que se produjo un descenso acusado de la

concentración en la primera etapa del experimento, seguido de una disminución con una pendiente próxima a cero.

Los porcentajes más elevados de Fe lixiviado fueron observados en las muestras control (Tabla VI.4.). En estas columnas, la primera etapa de descenso brusco de la concentración se observó aproximadamente a los 8 días de iniciar el experimento (Figura VI.4.). En esta etapa, la concentración media de Fe en las muestras sin tratar pasó de 1,4 mg kg<sup>-1</sup> a 0,3 mg kg<sup>-1</sup>. En la segunda etapa el Fe alcanzó valores de 0,03 mg kg<sup>-1</sup> al final del periodo de lavado. En las columnas tratadas, el descenso de la concentración fue también acusado pero no resultó tan marcado como el observado para las muestras control, posiblemente debido a la baja frecuencia de muestreo de los lixiviados y a las bajas concentraciones de Fe encontradas, que no superaron en ningún caso los 0,2 mg kg<sup>-1</sup>. Se pudo observar, aunque menos acusada que en las muestras control, una disminución brusca de la concentración después de la adición de 230 ml de agua y una segunda etapa con una pendiente muy próxima a cero (Figura VI.4.). De todas las columnas tratadas, los lixiviados de las muestras enmendadas con YR, YR+EA+CCB y YR+CCB, fueron los que presentaron los valores más elevados de Fe en los primeros lixiviados, debido posiblemente al contenido en Fe total de este subproducto (12,8% como Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, que supone la adición de 0,33 y 0,20 g de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en YR+CCB y YR+EA+CCB, respectivamente). En general se observó una relación inversa entre las concentraciones de Fe determinadas en las muestras tratadas y sin tratar y los valores de pH. Los lixiviados con un pH más bajo, aquellos correspondientes a las columnas control, fueron los que presentaron las concentraciones más elevadas de Fe. En las columnas tratadas también se observó esta relación inversa entre las concentraciones de Fe y el pH de los lixiviados.

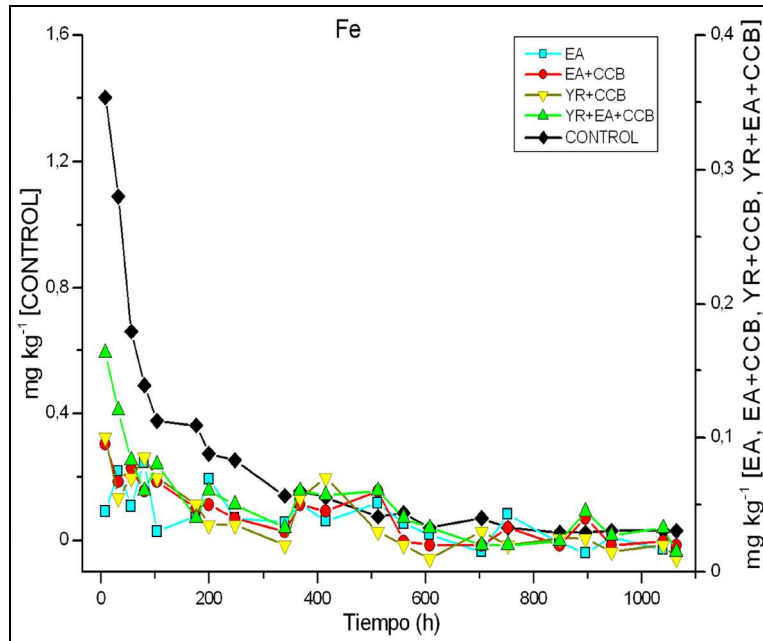
**Tabla VI.4.** Media del porcentaje lixiviado de Fe, S, Zn, Cu, Pb, As y Mn en cada columna respecto a la concentración inicial (n = 6).

	Fe	S	Zn	Cu	Pb	As	Mn
EA	0,0006*	26,2*	2,3*	0,2*	0,013*	0,1	10,5*
EA+CCB	0,0008*	24,7*	2,0*	0,2*	0,013*	0,39*	8,7*
YR+CCB	0,0009*	25,4*	29,0	2,1*	0,015*	0,06	37,4
YR+EA+CCB	0,0008*	24,3*	6,0*	0,5*	0,009	0,04	18,4*
CONTROL	0,0047	22,6	28,1	13,3	0,007	0,06	42,0
PSE <sup>a</sup>	0,01	0,02	0,5	0,08	0,5	0,001	0,005

<sup>a</sup> PSE, error estándar común, ( $P < 0,05$ ) para cada elemento y dentro de la misma columna.

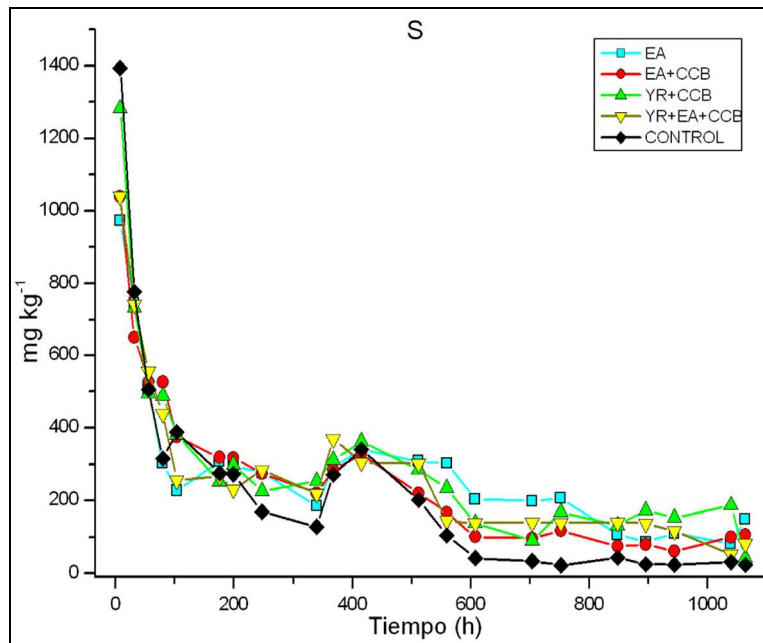
\* indica diferencias estadísticamente significativas con el control.





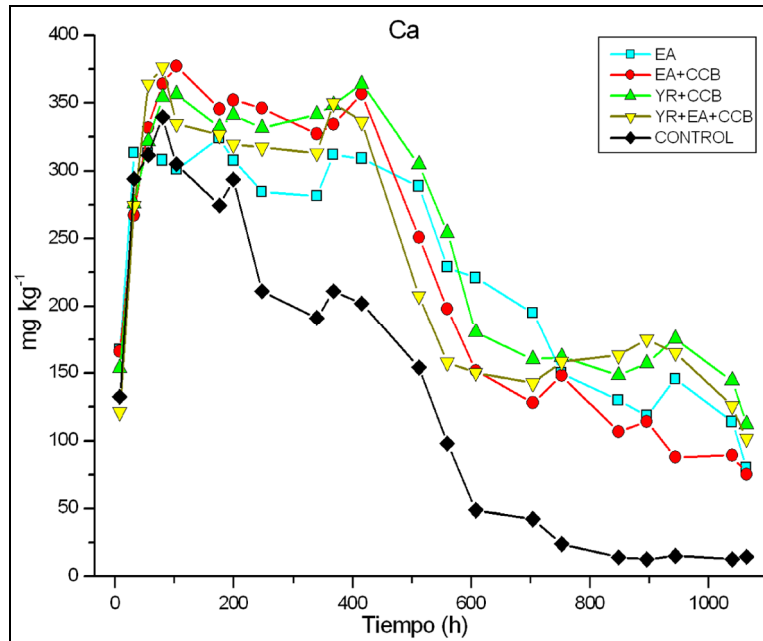
**Figura VI.4.** Variación de la concentración de Fe en función del tiempo, en los lixiviados de las columnas tratadas con los subproductos y en las muestras control. □, EA; ●, EA+CCB; ▲, YR+CCB; ▽, YR+EA+CCB; ◆, CONTROL.

En el caso del S, en los lixiviados de todas las columnas, tratadas y sin tratar, también se observó una primera etapa de disminución brusca de las concentraciones. (Figura VI.5.). Al igual que sucedía con el Fe, las concentraciones más elevadas fueron determinadas en los lixiviados de las muestras control, presentando un valor medio en el primer lixiviado de  $1393 \text{ mg kg}^{-1}$ . En las columnas tratadas, los valores más elevados en esta primera etapa se encontraron en los lixiviados de las muestras YR+CCB y YR+EA+CCB, los cuales presentaron valores en el primer lixiviado de 1281 y  $1039 \text{ mg kg}^{-1}$ , respectivamente. Esto puede ser debido a la alta concentración de  $\text{SO}_4^{2-}$  presente en YR (42,5%) comparado con el resto de los subproductos (EA 0,8%, CCB 3,7%). Posteriormente, las concentraciones en S de todos los lixiviados disminuyeron paulatinamente hasta aproximadamente las 400 horas de lavado, donde se observó un aumento, volviendo a disminuir progresivamente hasta el final del experimento. En los últimos días de lavado las concentraciones más bajas de S fueron determinadas en las columnas sin tratar, con un valor medio en el último lixiviado de  $23,24 \text{ mg kg}^{-1}$ . Además, se observó una relación directa entre las concentraciones de  $\text{SO}_4^{2-}$  aportadas por los enmendantes y la concentración de S total lixiviado a lo largo de todo el periodo de lavado.



**Figura VI.5.** Variación de la concentración de S en función del tiempo, en los lixiviados de las columnas tratadas con los subproductos y en las muestras control. □, EA; ●, EA+CCB; ▲, YR+CCB; ▼, YR+EA+CCB; ◆, CONTROL.

El Ca siguió una tendencia distinta al Fe y S, ya que en los primeros lixiviados de todas las columnas tratadas, al igual que en las control, las concentraciones de Ca fueron aumentando hasta alcanzar un máximo a los pocos días, después de añadir aproximadamente 500 ml de agua (Figura VI.6.). A partir de este momento, la concentración de Ca en los lixiviados de las muestras control disminuyó más rápidamente que en las tratadas, hasta alcanzar en los últimos días de lavado las concentraciones más bajas, en torno a  $13 \text{ mg kg}^{-1}$ . Como era de esperar, las concentraciones más bajas de Ca en los primeros días de lavado se determinaron en los lixiviados de las columnas control. En los lixiviados de las columnas tratadas, las concentraciones de Ca se mantuvieron constantes a partir del quinto día de experimento, disminuyendo progresivamente después de 25 días y hasta el final del periodo de lavado.



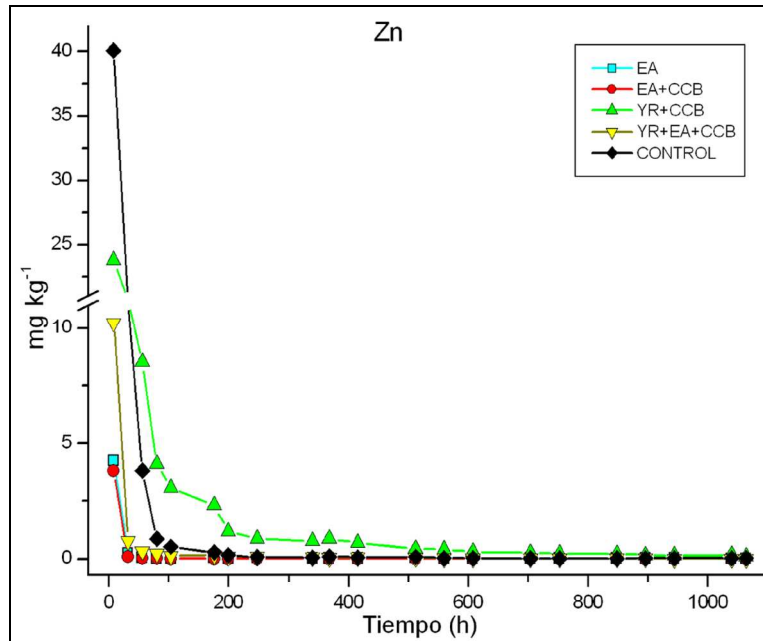
**Figura VI.6.** Variación de la concentración de Ca en función del tiempo, en los lixiviados de las columnas tratadas con los subproductos y en las muestras control. □, EA; ●, EA+CCB; ▲, YR+CCB; ▼, YR+EA+CCB; ◆, CONTROL.

#### 4.2.3. Evolución temporal de las concentraciones de Zn, Cu, Pb, Mn y As

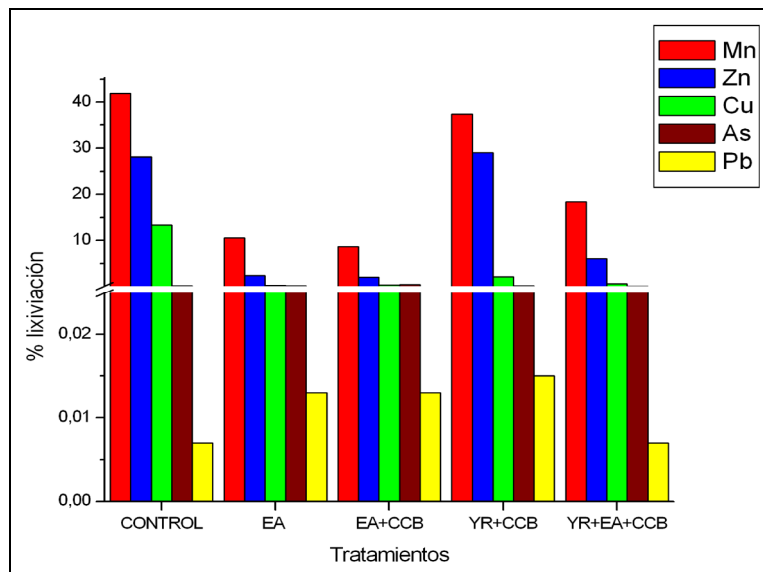
La evolución temporal de la concentración de Zn en los lixiviados también siguió una tendencia bifásica, tanto en las columnas tratadas como en las control (Figura VI.7.). En los lixiviados de las columnas control se obtuvieron las concentraciones más elevadas de Zn en comparación con las muestras tratadas, disminuyendo a lo largo del tiempo de lavado desde  $40,1 \text{ mg kg}^{-1}$  a  $0,03 \text{ mg kg}^{-1}$ . Se observó una primera etapa de descenso brusco de la concentración después de la adición de 330 ml de agua. En una segunda etapa, la concentración disminuyó progresivamente hasta alcanzar un estado estacionario, después de añadir aproximadamente 1430 ml de agua.

Todos los tratamientos fueron efectivos en la retención de Zn excepto la mezcla de YR+CCB, en la que el porcentaje de lixiviación después del periodo de lavado fue mayor que en las columnas control (Figura VI.8.). Los lixiviados de las columnas tratadas con YR+CCB presentaron la misma tendencia que las control, pero partiendo de valores medios de Zn más bajos (primer lixiviado  $23,8 \text{ mg kg}^{-1}$ ) (Figura VI.7.). La disminución de la concentración en la primera etapa presentó en las muestras tratadas, una pendiente

más positiva que en las control, alcanzando en la segunda etapa concentraciones más elevadas que las determinadas en las columnas sin enmendar. Esto puede ser debido a la presencia de Zn en el YR ( $388 \text{ mg kg}^{-1}$ ) y en CCB ( $204 \text{ mg kg}^{-1}$ ) (Capítulo III, Tabla III.6.). Aunque no fue detectado en la identificación de los componentes cristalinos realizada por difracción de rayos X (Capítulo III), el YR podría contener sulfatos de Zn, como zinkosita ( $\text{ZnSO}_4$ ) de gran solubilidad (Lindsay, 1979), que contribuirían a aumentar el contenido de Zn observado en los lixiviados de las muestras tratadas con YR. En el caso de las cenizas, es posible la presencia de Zn en forma de ZnO, que aunque tampoco fue detectado por difracción de rayos X (Capítulo III) cuando adquiere un tamaño coloidal puede lixivarse en la solución del suelo y actuar, según las conclusiones de Gimbert et al. (2007), como un nanovector de metales en el suelo. El  $\text{Ca}^{2+}$  contenido en los subproductos también puede competir con el  $\text{Zn}^{2+}$  por las posiciones de sorción, favoreciendo por tanto la lixiviación de este elemento, de acuerdo con los resultados de Voegelin et al. (2001) sobre la adsorción de  $\text{Zn}^{2+}$  en suelos ácidos contaminados en laboratorio con Zn, Cd y Ni, utilizando  $\text{CaCl}_2$  como electrolito de fondo. Además, debido a la presencia del YR y coincidiendo con las observaciones de Ownby et al. (2005), en el tratamiento YR+CCB se atenúa el efecto encalante del residuo CCB, produciendo un aumento del pH en menos de una unidad con respecto al control (pH ácido 4,2) y favoreciendo por tanto la lixiviación de metales. En los lixiviados de las muestras tratadas con EA y EA+CCB las concentraciones medias de Zn en el primer lixiviado,  $4,3$  y  $3,8 \text{ mg kg}^{-1}$ , respectivamente, fueron considerablemente más bajas que el valor de  $40,1 \text{ mg kg}^{-1}$  obtenido en las columnas control. En ambos tratamientos, al final del período de lavado se alcanzó un estado de equilibrio en torno a  $0,01 \text{ mg kg}^{-1}$  y se consiguió reducir la lixiviación de Zn en un 91,7% en el caso de la EA y en un 92,9% en el caso de la mezcla de EA+CCB, con respecto a las columnas control (Tabla VI.5.). Por último, en las columnas tratadas con YR+EA+CCB se consiguió reducir el lavado del Zn en un 78,6% con respecto a las muestras control. La concentración media del primer lixiviado se redujo hasta  $10,2 \text{ mg kg}^{-1}$  y el estado estacionario se alcanzó de nuevo en torno a  $0,01 \text{ mg kg}^{-1}$  (Figura VI.7.).



**Figura VI.7.** Variación de la concentración de Zn en función del tiempo, en los lixiviados de las columnas tratadas con los subproductos y en las muestras control. □, EA; ●, EA+CCB; ▲, YR+CCB; ▼, YR+EA+CCB; ◆, CONTROL.



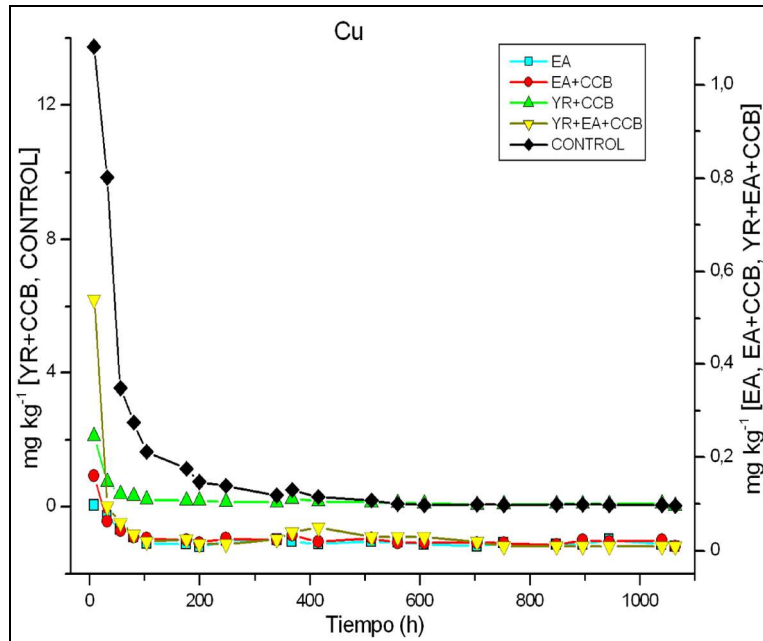
**Figura VI.8.** Media del porcentaje de lixiviación con respecto a la concentración inicial (n = 6) de Mn, Zn, Cu, As y Pb, en las columnas tratadas y en las control, después del periodo de lavado. ■, Mn; ■, Zn; ■, Cu; ■, As; ■, Pb.

**Tabla VI.5.** Media del porcentaje de retención de Zn, Cu, As y Mn en cada columna tratada con respecto al control (n = 6).

	Zn	Cu	As	Mn
EA	91,7	98,6	-	74,9
EA+CCB	92,9	98,2	-	79,3
YR+CCB	- <sup>a</sup>	84,1	4,7	10,9
YR+EA+CCB	78,6	96,2	34,4	56,1

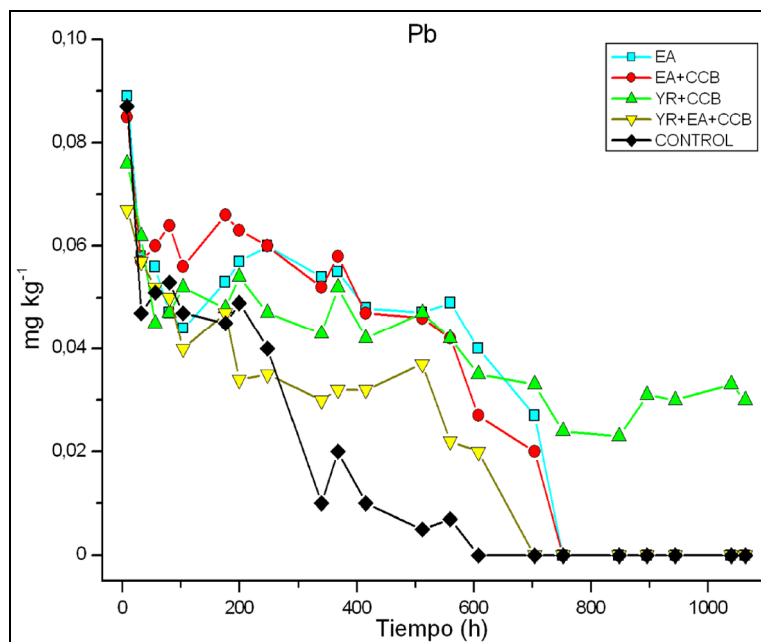
<sup>a</sup>-, % lixiviado mayor que en el control.

En el caso del Cu, al igual que en el Zn, las concentraciones de los lixiviados de todas las columnas tratadas y del control disminuyeron considerablemente pasados los primeros días, hasta alcanzar un estado estacionario, siguiendo de nuevo una dinámica marcadamente bifásica (Figura VI.9.). En las columnas control, la concentración media de Cu pasó de 13,7 mg kg<sup>-1</sup> en el primer lixiviado, a 0,04 mg kg<sup>-1</sup> en el último, presentando una primera etapa de disminución brusca de la concentración después de añadir 500 ml de agua aproximadamente y una segunda etapa con una pendiente próxima a cero. Todos los tratamientos resultaron efectivos para la retención de Cu, existiendo diferencias estadísticamente significativas en los porcentajes lixiviados respecto a las muestras control. Los lixiviados de las columnas tratadas con EA y EA+CCB presentaron las concentraciones más bajas de Cu en el primer lixiviado, con unos valores medios de 0,10 y 0,14 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente (Figura VI.9.). Ambos tratamientos redujeron la movilidad del Cu en un 98% respecto al control (Tabla VI.5.). En las muestras tratadas con YR+CCB y YR+EA+CCB las concentraciones medias de Cu en el primer lixiviado se redujeron a 2,1 y 0,5 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente, consiguiendo reducir la lixiviación del Cu al final del proceso de lavado en un 84,1 y 96,2%, respectivamente, respecto al control (Tabla VI.4.).



**Figura VI.9.** Variación de la concentración de Cu en función del tiempo, en los lixiviados de las columnas tratadas con los subproductos y en las muestras control.  $\square$ , EA;  $\bullet$ , EA+CCB;  $\blacktriangle$ , YR+CCB;  $\blacktriangledown$ , YR+EA+CCB;  $\blacklozenge$ , CONTROL.

Las concentraciones de Pb determinadas en los lixiviados fueron bajas, ya que este elemento resultó ser el menos móvil. En el caso de las columnas control, la concentración media en el primer lixiviado fue de  $0,1 \text{ mg kg}^{-1}$ , la cual fue disminuyendo progresivamente hasta hacerse cero al final del periodo de lavado (Figura VI.10.). Ninguno de los tratamientos fue efectivo en la reducción de la movilidad de Pb, ya que el porcentaje de lixiviación en las muestras tratadas fue mayor que en las muestras control (Figura VI.8.). En el caso de los lixiviados de las muestras tratadas con EA y EA+CCB, las concentraciones medias de Pb también llegaron a hacerse cero casi al final del periodo de lavado. En los lixiviados de las columnas tratadas con YR+CCB y YR+EA+CCB las concentraciones fueron disminuyendo a lo largo del tiempo hasta alcanzar un estado estacionario en torno a  $0,03$  y  $0,002 \text{ mg kg}^{-1}$ , respectivamente (Figura VI.10.).



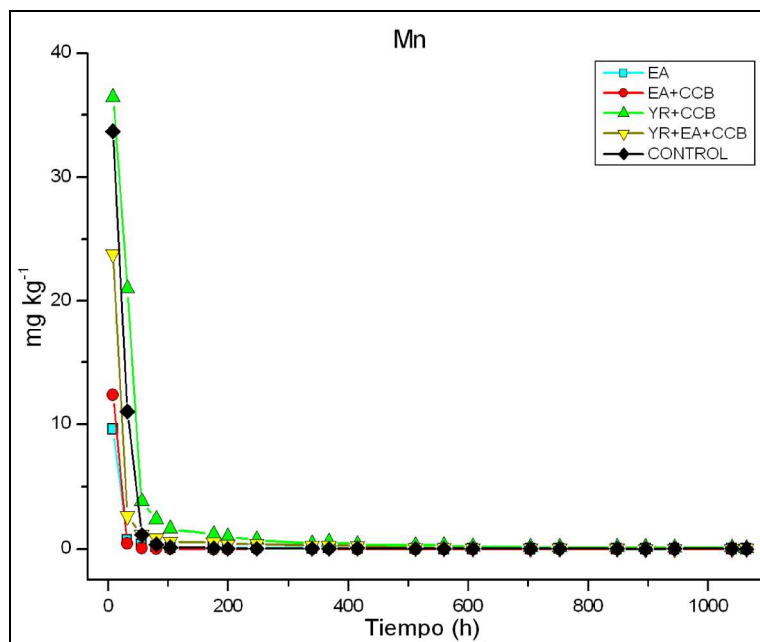
**Figura VI.10.** Variación de la concentración de Pb en función del tiempo, en los lixiviados de las columnas tratadas con los subproductos y en las muestras control. □, EA; ●, EA+CCB; ▲, YR+CCB; ▼, YR+EA+CCB; ◆, CONTROL.

El Mn es el metal menos abundante en el sedimento de la mina ( $114 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Todos las muestras tratadas, excepto aquellas enmendadas con YR+CCB, presentaron diferencias estadísticamente significativas en los porcentajes de lixiviación respecto a las muestras control (Tabla VI.4.). Sin embargo, los porcentajes de retención de Mn fueron menores que los alcanzados para otros elementos tóxicos presentes en el sedimento (Tabla VI.5.).

Al igual que en el resto de los elementos, las concentraciones de Mn en los primeros lixiviados fueron elevadas, disminuyendo a lo largo del periodo de lavado hasta alcanzar un estado estacionario (Figura VI.11.). Este comportamiento bifásico en la evolución de la concentración de Mn se obtuvo en todos los tratamientos, con una primera etapa muy corta y caracterizada por una disminución brusca de la concentración después de la adición de 230 ml de agua, y una segunda etapa de disminución paulatina hasta finalizar el periodo de lavado. El tratamiento EA+CCB fue el más efectivo en la disminución de la movilidad de Mn, reduciendo su porcentaje de lixiviación en un 79,3%, respecto al control (Tabla VI.5.). En las columnas tratadas con EA+CCB la concentración media del primer lixiviado fue de  $12,4 \text{ mg kg}^{-1}$ , en comparación con  $33,7 \text{ mg kg}^{-1}$  de las columnas control. La concentración del primer lixiviado de las columnas tratadas con EA



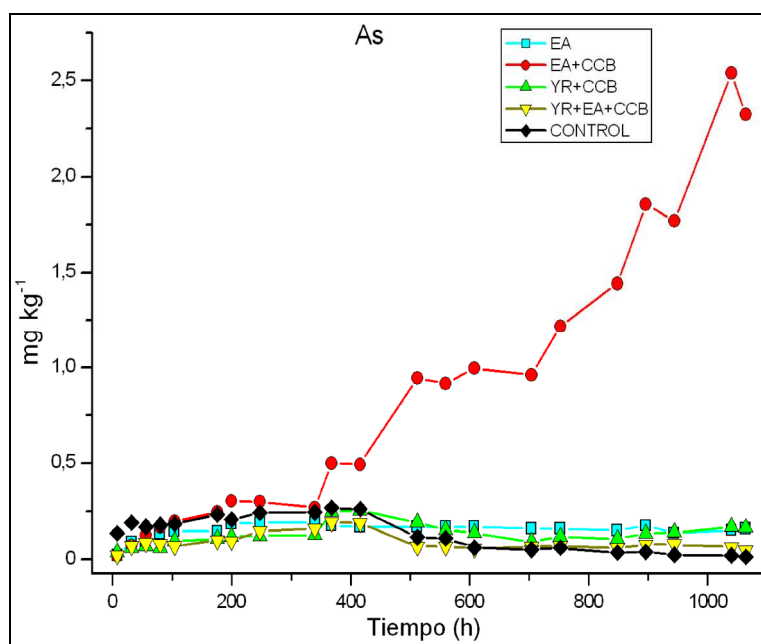
fue todavía menor,  $9,6 \text{ mg kg}^{-1}$ , reduciendo la concentración de Mn lixiviado a lo largo de todo el periodo de lavado en un 74,9% (Tabla VI.5.). Los tratamientos con YR+EA+CCB y YR+CCB resultaron ser los menos efectivos, con unos porcentaje de retención del 56,1% y 10,9%, respectivamente, respecto al control.



**Figura VI.11.** Variación de la concentración de Mn en función del tiempo, en los lixiviados de las columnas tratadas con los subproductos y en las muestras control. ■, EA; ●, EA+CCB; ▲, YR+CCB; ▼, YR+EA+CCB; ◆, CONTROL.

Por último, en el caso del As, los resultados variaron en función del tipo de tratamiento. En los lixiviados de las columnas control las concentraciones de As se mantuvieron estables entorno a  $0,15 \text{ mg kg}^{-1}$ , hasta aproximadamente la mitad del tiempo de lavado (después de añadir 1130 ml de agua), a partir del cual el As disminuyó progresivamente hasta alcanzar un valor de  $0,015 \text{ mg kg}^{-1}$  en el último lixiviado (Figura VI.12.). En las muestras tratadas con EA, la concentración de As aumentó considerablemente en el segundo lixiviado, alcanzando un estado estacionario después de 80 horas, con una concentración de  $0,16 \text{ mg kg}^{-1}$ . Este aumento inicial en las concentraciones de As pudo deberse a la lixiviación de arseniatos de calcio (Bothe y Brown, 1999). Julliot et al. (1999) también demostraron la formación de arseniatos de calcio solubles en los lixiviados procedentes de los residuos de un área industrial sobre sustrato calizo. En los lixiviados de las columnas tratadas con EA+CCB, la concentración

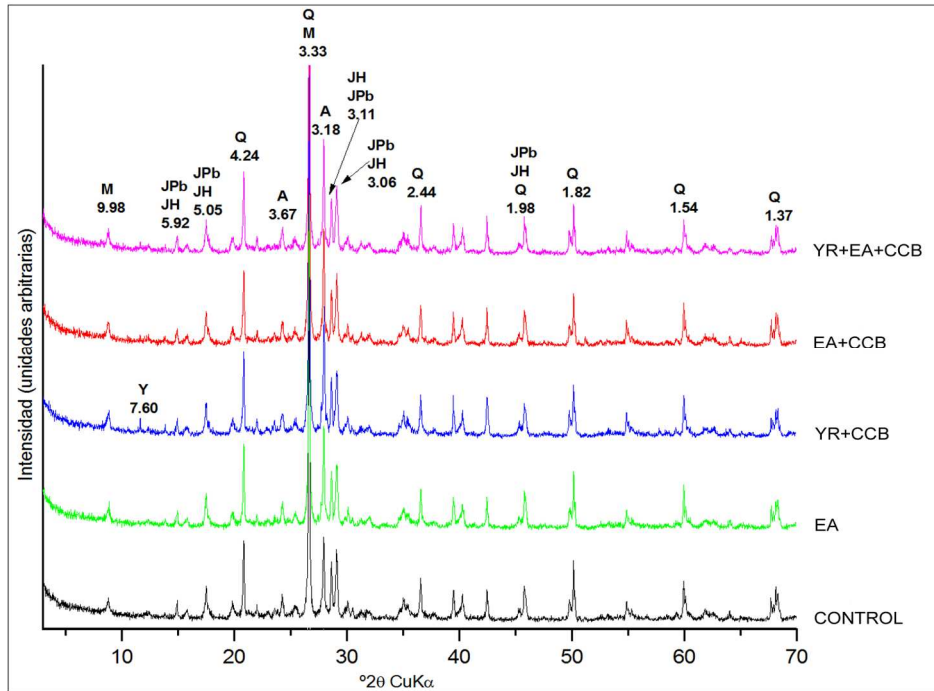
media de As lixiviado aumentó progresivamente a lo largo de todo el tiempo de lavado, pasando de  $0,016 \text{ mg kg}^{-1}$  en el primer lixiviado a  $2,3 \text{ mg kg}^{-1}$  en el último. En las muestras tratadas con YR+EA+CCB y YR+CCB las concentraciones de As en los lixiviados aumentaron ligeramente hasta la mitad del tiempo de lavado, a partir del cual se mantuvieron en un estado estacionario en torno a  $0,05$  y  $0,15 \text{ mg kg}^{-1}$ , respectivamente. En la Figura VI.8. se puede observar como el único tratamiento efectivo para la inmovilización de As fue YR+EA+CCB, reduciendo la lixiviación de As en un 34,4%, respecto al control (Tabla VI.5.).



**Figura VI.12.** Variación de la concentración de As en función del tiempo, en los lixiviados de las columnas tratadas con los subproductos y en las muestras control. □, EA; ●, EA+CCB; ▲, YR+CCB; ▼, YR+EA+CCB; ◆, CONTROL.

#### 4.2.4. Efecto de la aplicación de los subproductos en la formación de especies cristalinas

En el estudio de los difractogramas de polvo desorientado de las muestras de sedimento incubadas con los subproductos (Figura VI.13.) no se detectó la presencia de ningún compuesto cristalino de nueva formación.



**Figura VI.13.** Difractogramas de polvo desorientado de las muestras del sedimento de mina tratadas con los subproductos y sin tratar (control). Los números indican los valores de  $d$  ( $\times 10^{-1}$  nm) de los picos principales. Q, cuarzo; Al, albita; JH, hidroniojarosita; JPb, plumbojarosita; M, illita; Y, yeso; C, calcita.

Por otra parte, la determinación semi-cuantitativa de los minerales presentes en las muestras tratadas con los subproductos y en las muestras control confirmó que no había diferencias considerables entre su composición mineralógica (Tabla VI.6.). La presencia de una pequeña proporción de yeso en las muestras incubadas con YR+CCB y YR+EA+CCB pudo deberse a la falta de disolución de una pequeña parte del yeso añadido en los tratamientos con yeso rojo o bien a la reprecipitación del mismo.

**Tabla VI.6.** Composición mineralógica semi-cuantitativa (%) de las muestras control y las muestras tratadas con los subproductos, después del periodo de incubación.

MINERAL	CONTROL	EA	YR+CCB	EA+CCB	YR+EA+CCB
Cuarzo	51	51	48	52	46
Albita	22	20	23	22	26
Hidroniojarosita	7	7	8	7	10
Plumbojarosita	12	10	11	10	12
Illita	8	12	9	10	6
Caolinita	tr <sup>a</sup>	tr	tr	tr	tr
Yeso	- <sup>b</sup>	-	1	-	1

<sup>a</sup> tr, trazas.

<sup>b</sup> -, no detectado.

### 4.3. Discusión

#### 4.3.1. Influencia del pH en la retención de los elementos tóxicos. Comportamiento del Fe, S y Ca

Todos los tratamientos supusieron un aumento del pH respecto al valor del control, favoreciendo la retención de los elementos catiónicos presentes en la mina. Resultados similares fueron obtenidos por Pérez-López et al. (2007) en suelos de la Faja Pirítica Ibérica enmendados con cenizas procedentes de la combustión del carbón. En estos experimentos el aumento del pH, debido a la disolución de las cenizas, disminuyó las concentraciones de Cu, As y Zn lixiviados. En nuestro caso, durante el proceso de lavado, la disolución de los subproductos puso de manifiesto su capacidad para neutralizar la acidez del sedimento, dando lugar a los pHs básicos observados (Figura VI.2.). El mayor aumento del pH se determinó en los lixiviados de las muestras tratadas con EA+CCB, debido al carbonato cálcico aportado por la espuma y a los óxidos de calcio que confieren a las cenizas un alto poder encalante. En el caso de los tratamientos con YR, YR+CCB y YR+EA+CCB, el aumento del pH no fue tan acusado. La adición de ligandos  $SO_4^{2-}$  provoca un paulatino intercambio con los  $OH^-$  de los oxi-hidróxidos de Fe y Al amorfos del suelo (apartado 2.2.4.) (Reeve y Sumner, 1972), pero también se produce un intercambio del  $Ca^{2+}$  por  $Al^{3+}$  y  $H^+$  (Alcordero y Rechcigl, 1993).

Al aumentar el pH se favorece la hidrólisis de los metales, lo que no solo promueve su precipitación como hidróxidos (McBride, 1989), sino que además, las

especies hidrolizadas ( $\text{MOH}^+$ ) son adsorbidas preferentemente respecto a las no hidrolizadas ( $\text{M}^{2+}$ ) (Schwertmann y Taylor, 1989). También se produce un incremento de las cargas negativas de los minerales de carga variable del suelo tales como, óxidos de Fe y Al (Gray et al., 2006), aumentando la capacidad de sorción de los metales y disminuyendo por tanto su movilidad (Madejón et al., 2006). Por todo ello, el pH podría ser el factor más importante que determina la reducción de la movilidad de los elementos tóxicos en los distintos tratamientos y se manifiesta por la relación inversa entre el porcentaje retenido de los elementos tóxicos y los valores de pH alcanzados en los distintos tratamientos.

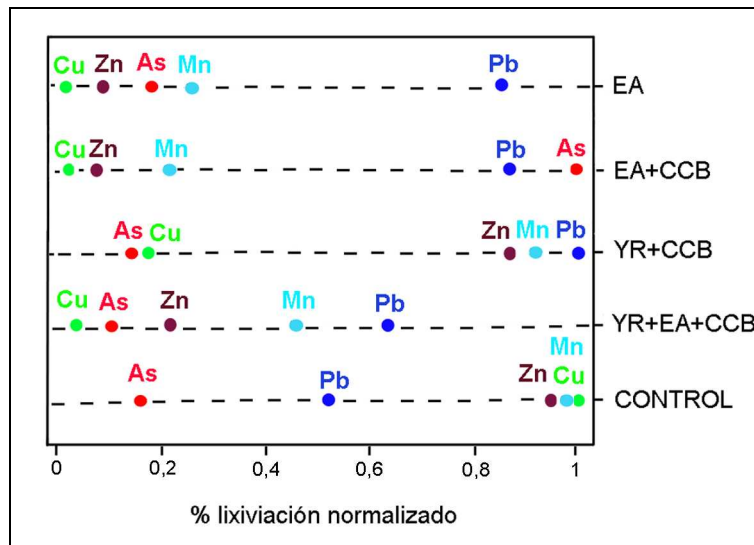
Como se indicó en el apartado 4.2.2., los porcentajes más elevados de Fe lixiviado se obtuvieron en las columnas control (Tabla VI.4.). En general, se observó una relación inversa entre las concentraciones de Fe lixiviadas y los valores de pH, de manera que los tratamientos que lograron un mayor aumento del pH fueron los que presentaron concentraciones más bajas de Fe en sus lixiviados. En las condiciones generadas por aquellos tratamientos que más elevaron el pH (EA y EA+CCB) se obtuvieron altos índices de saturación para ferrihidrita, según la aplicación del programa Visual MINTEQ (Gustafsson, 2002), lo que explicaría las bajas concentraciones de Fe encontradas en los lixiviados de estas columnas. La ferrihidrita no fue identificada en el estudio realizado por difracción de rayos X (Figura VI.13.), debido a su bajo grado de orden cristalino y a la presencia de componentes mayoritarios bien cristalizados. Este mineral interviene activamente en el proceso de la co-precipitación y/o sorción de metales, eliminándolos de la solución del suelo. McGregor et al. (1998) observaron que los oxi-hidróxidos de Fe pobremente cristalinos extraían metales de la solución del suelo de una mina de cobre en Ontario. De la misma forma, los estudios de Berger et al. (2000) en suelos de mina de Nuevo Méjico demostraron la afinidad de la ferrihidrita por los metales. En nuestros experimentos, la posible precipitación de fases de Fe, como la siderita ( $\text{FeCO}_3$ ), también pudo contribuir, en las columnas tratadas, a reducir el porcentaje de lixiviación de este elemento. Estos resultados están de acuerdo con los obtenidos por Cravotta y Trahan (1999), en aguas ácidas de suelos de mina de Pensilvania enmendados con caliza, donde la concentración de Fe en las muestras tratadas disminuyó en un 5% con respecto a las no tratadas. En nuestro caso, únicamente los lixiviados de las columnas tratadas con YR+CCB y YR+EA+CCB presentaron unos valores de Fe lixiviado mayores al del resto de tratamientos. La presencia de  $\text{SO}_4^{2-}$ , procedente del YR, puede impedir la precipitación de la ferrihidrita, favoreciendo la lixiviación de fases solubles de Fe (Bigam et al., 1990). Según Baltpurvins et al. (1997), la presencia de  $\text{Ca}^{2+}$  también puede retardar la cristalización de óxidos de Fe.

En el caso del S, el porcentaje de lixiviación fue mayor en las muestras tratadas que en las columnas control (Tabla VI.4.). En las columnas tratadas con YR+CCB y YR+EA+CCB, la presencia de una proporción considerable de  $\text{SO}_4^{2-}$  en el yeso rojo provocó un aumento en la concentración de S lixiviado. En general, se observó una relación directa entre la cantidad de  $\text{SO}_4^{2-}$  añadida en los subproductos y las concentraciones de S lixiviadas a lo largo del periodo de lavado, en cada uno de los tratamientos. El  $\text{SO}_4^{2-}$  pudo también contribuir a la formación de pares iónicos solubles con Ca (McBride, 1989) y Fe (Baker y Smith, 1970), contribuyendo al aumento de las concentraciones de S lixiviado en las columnas tratadas con respecto a las control. De acuerdo con Foster et al. (1998), los minerales del grupo de la jarosita son estables a pH ácido, lo que justificaría la disminución de la concentración de S en las muestras control (pH 3,4), en las que se ha identificado una considerable proporción de plumbojarosita e hidroniojarosita (apartado 4.2.4.).

En cuanto a la evolución del Ca en los lixiviados de las columnas control, su concentración fue disminuyendo a lo largo del tiempo de lavado, debido posiblemente a la disolución del yeso presente en el sedimento (Figura VI.13.). Sin embargo, en los lixiviados de las muestras tratadas las concentraciones fueron aumentando hasta alcanzar un máximo, aproximadamente después de añadir 500 ml de agua, a partir del cual empezaron a disminuir. La disolución del carbonato cálcico y los óxidos de calcio neutraliza la acidez del sedimento de la mina, aumentando las concentraciones de Ca lixiviado en las muestras tratadas con respecto a las columnas control. Resultados similares fueron encontrados por Pérez-López et al. (2007) en muestras de sedimento pirítico enmendadas con cenizas volantes. La rápida disolución de las fases solubles de Ca presentes en las cenizas provoca un aumento en las concentraciones de Ca de los primeros lixiviados, disminuyendo posteriormente hasta alcanzar un estado estacionario al final del experimento. En nuestros experimentos, se observó una relación directa entre las concentraciones de Ca lixiviado en los distintos tratamientos y S, debido posiblemente a la formación de pares iónicos  $\text{CaSO}_4^0$ .

4.3.2. Tratamientos más efectivos para reducir la lixiviabilidad del conjunto de elementos tóxicos

Los tratamientos EA y YR+EA+CCB fueron los más efectivos para reducir la lixiviabilidad del conjunto de elementos tóxicos presentes en el sedimento de mina. En la Figura VI.14. se observa como en estos dos tratamientos el porcentaje de lixiviación, normalizado al valor máximo de cada elemento, se encuentra próximo a cero en la mayoría de los elementos tóxicos, mientras que en las muestras control estos porcentajes se sitúan en la zona próxima a 1.



**Figura VI.14.** Representación gráfica de los valores de lixiviación normalizados, respecto al valor máximo de cada elemento. ●, Cu; ●, Zn; ●, Mn; ●, Pb; ●, As.

En las columnas tratadas con EA se consiguió reducir el porcentaje de lixiviación de Zn, Cu y Mn en un 91, 98 y 75% respectivamente, con respecto al control (Tabla VI.5.). No se encontraron diferencias significativas en el porcentaje de lixiviación de As con respecto a las columnas control (Tabla VI.4.), probablemente debido al pH alcanzado en las columnas tratadas con EA (6,9). Estos resultados están de acuerdo con los obtenidos por Clemente et al. (2006), quienes demostraron el aumento de la solubilidad de As a pH básico, en suelos contaminados por el vertido tóxico de Aznalcóllar.

Los índices de saturación (IS) de las fases minerales que podrían precipitar después de la aplicación de EA fueron, en la mayoría de los casos, mayores que en el resto de los tratamientos, según indicó la aplicación del programa Visual MINTEQ (Capítulo VI.3.). Algunas de estas fases con elevados índices de saturación fueron: azurita ( $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ ), hidrocincita ( $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ ) y rodocrosita ( $\text{MnCO}_3$ ) y tendrían su origen en la disolución del carbonato cálcico aportado por EA. Además, en estas condiciones pudo tener lugar la coprecipitación de compuestos tipo hidrotalcita (HTLC), como Zn/Al-HTLC, según los resultados obtenidos por Julliot et al. (2003) en suelos del norte de Francia contaminados con Zn. Estos compuestos constituyen importantes sumideros de metales, debido a su rápida formación y gran capacidad para secuestrar iones metálicos (Trainor et al., 2000), por lo que pueden contribuir a reducir el porcentaje de lixiviación de Zn en las columnas tratadas con EA. En estas columnas también se pronosticó la precipitación de varias fases insolubles de Cu, como azurita ( $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ ),  $\text{CuCO}_3$  y malaquita ( $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ ) y de Mn como rodocrosita ( $\text{MnCO}_3$ ), debido nuevamente a la presencia de carbonatos. Estos resultados corroboran la gran afinidad de los iones carbonato aportados por la espuma para precipitar con Cu, haciendo del encalado una técnica bastante frecuente para disminuir la movilidad de este metal en suelos contaminados (Kabata-Pendias y Pendias, 2001). Por otra parte, en las columnas tratadas con EA, el aumento del pH en más de tres unidades respecto a las columnas control favorece la adsorción de Mn debido al incremento de la carga negativa del complejo de cambio y al incremento de la hidrólisis del  $\text{Mn}^{2+}$  (Bradl, 2004).

En las muestras tratadas con YR+EA+CCB se redujo el transporte de elementos tóxicos, tanto de naturaleza catiónica como aniónica, presentes en el sedimento. Después de la aplicación de este tratamiento, la lixiviación de Zn, Cu y Mn disminuyó en un 78, 96 y 56% y la lixiviación de As en un 34% (Tabla VI.5.). El pH aumentó en más de dos unidades respecto a las columnas control (6 frente a 3,4), lo que puede favorecer la precipitación de Zn, de acuerdo con los estudios de Binay et al. (2009) y McBride et al. (1997), según los cuales el pH es el factor más importante a la hora de controlar la movilidad del Zn. Además, la aplicación de YR+EA+CCB puede causar la precipitación de smithsonita ( $\text{ZnCO}_3$ ), considerando los resultados de la modelización geoquímica realizada con Visual MINTEQ (Capítulo VI.3.). Por otra parte, la maghemita ( $\gamma \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) aportada por el YR puede aumentar la fijación de metales debido a la formación de complejos superficiales y/o procesos de co-precipitación (Gier y Johns, 2000). El pH alcanzado en las columnas tratadas (pH 6), también podría ser relevante en la adsorción de Zn, considerando los resultados de Simms et al. (2000), respecto a la adsorción de Zn sobre hidróxidos férricos en suelos de mina. La maghemita puede actuar como un sumidero importante de Cu y Mn, ya que según Vega et al. (2006), los sorbentes más importantes para el Cu, en suelos de mina de Galicia, fueron los óxidos de Fe y Mn.



Cravotta y Trahan (1999) también demostraron la importancia de la adsorción de  $Mn^{2+}$  sobre los óxidos de Fe en aguas ácidas de mina. Por otra parte, el rutilo ( $TiO_2$ ) aportado por el YR también puede contribuir a la reducción del porcentaje de lixiviación de Cu en las columnas tratadas con YR+EA+CCB, de acuerdo con los resultados de Kim et al. (2003), quienes estudiaron el efecto de varios factores (pH, temperatura, concentración de  $TiO_2$ , etc.) sobre la adsorción de  $Cu^{2+}$  en la superficie del dióxido de titanio. Por otra parte, la aplicación del programa Visual MINTEQ indicó la posible precipitación de distintas fases insolubles de Cu y Mn tales como azurita,  $(Cu_3(CO_3)(OH)_2)$ , malaquita,  $(Cu_2CO_3(OH)_2)$  y rodocrosita ( $MnCO_3$ ), que contribuirían al aumento de la retención de estos elementos tóxicos.

La mezcla de YR+EA+CCB fue el único tratamiento efectivo para reducir la lixiviación de As en el sedimento de mina. La movilidad del As disminuyó debido a la precipitación de arseniatos de Cu ( $Cu_3(AsO_4)_2 \cdot 2H_2O$ ) y de Fe ( $Fe(AsO_4) \cdot 2H_2O$ ), según la aplicación del programa de modelización geoquímica utilizado. Estos resultados están de acuerdo con los estudios de Hartley y Lepp (2008), en suelos de Inglaterra contaminados con As y enmendados con óxidos de Fe. Se corroboran además, las conclusiones de Carlson et al. (2002) sobre la formación de arsenatos de hierro en suelos de mina de Finlandia. También pueden formarse precipitados estables de Ca-As con diferente solubilidad, debido a la presencia de Ca procedente de los subproductos, como minerales tipo farmacolita ( $CaHAsO_4 \cdot 2H_2O$ ) (Alexandratos et al., 2007). Además, la adsorción de Ca puede aumentar las cargas superficiales positivas de los componentes del sedimento, favoreciendo la adsorción de As (Van Der Hoek et al., 1994). Otro proceso de retención de As pudo ser la formación de complejos ternarios resultantes de la sorción cooperativa de los aniones  $AsO_4$  ( $H_2AsO_4^-$ ,  $HAsO_4^{2-}$ ) y cationes como  $Ca^{2+}$  en la superficie de las fases minerales. Por otro lado, la maghemita y el rutilo, componentes del yeso rojo, pueden actuar como importantes sorbentes de As, de acuerdo con las observaciones de Hartley et al. (2004), que demostraron que maghemita aumentó la adsorción de As y O'Reilly et al. (2001) y Pena et al. (2005) que encontraron que el As puede quedar sorbido en micropartículas de rutilo, siendo este mineral efectivo para la extracción de As. Otro mecanismo para la reducción de la movilidad de As pudo ser su retención a través del intercambio de ligandos de las especies de As por  $OH_2$  y  $OH^-$  en la superficie de los átomos de Fe (Jain et al., 1999). Por último, el ión arseniato puede competir con el ión sulfato, aportado por las enmiendas, por las posiciones de sorción en las fases minerales del sedimento, favoreciendo la adsorción de As en posiciones más específicas (Aguilar-Carrillo et al., 2006).

#### 4.3.3. Tratamientos más efectivos para reducir la lixiviabilidad de cada elemento tóxico

Además de EA y YR+EA+CCB, los otros dos tratamientos, EA+CCB y YR+CCB también redujeron el transporte de alguno de los elementos tóxicos presentes en el sedimento.

El tratamiento EA+CCB fue efectivo para la reducción de la lixiviabilidad de Zn, no presentando diferencias estadísticamente significativas con el tratamiento con EA. En las columnas tratadas con EA+CCB se consiguió reducir el porcentaje de lixiviación de Zn en un 93% con respecto a las muestras control (Tabla VI.4.). El pH medido en los lixiviados de estas columnas alcanzó los valores más altos (7,5) en comparación con los demás tratamientos. Este aumento del pH puede favorecer la precipitación de varias fases insolubles de Zn como smithsonita ( $ZnCO_3$ ) e hidrocincita ( $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ ), según determinó la modelización geoquímica realizada con el programa Visual MINTEQ. En estas condiciones también puede tener lugar la coprecipitación de compuestos de tipo hidrotalcita, como Zn/Al-HTLC, al igual que puede ocurrir en las columnas tratadas con EA. En el caso del Cu, en las muestras tratadas con EA+CCB se pronosticó la precipitación de azurita ( $Cu_3(CO_3)(OH)_2$ ),  $CuCO_3$  y malaquita ( $Cu_2(CO_3)(OH)_2$ ), debido al carbonato cálcico aportado por la EA, reduciendo el porcentaje de lixiviación de Cu en un 98% (Tabla VI.4.). Por último, el tratamiento EA+CCB también fue efectivo para la reducción de la lixiviabilidad de Mn (79%), debido posiblemente a la formación de  $Mn_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$  y  $MnCO_3$  (amorfo).

El tratamiento YR+CCB fue efectivo para la reducción de la movilidad de Cu, reduciendo su porcentaje de lixiviación en un 84% con respecto a las muestras control. La aplicación del programa Visual MINTEQ indicó la precipitación de  $CuFe_2O_4$  y malaquita ( $Cu_2(CO_3)(OH)_2$ ). Además, los óxidos de Fe y Ti aportados por el YR pueden constituir importantes sumideros de Cu, al igual que ocurre en las muestras tratadas con YR+EA+CCB y de acuerdo con los resultados de Kim et al. (2003) y Vega et al. (2006). La formación de complejos ternarios con los  $SO_4^{2-}$ , provenientes del YR, sobre los oxihidróxidos de Fe, pudo ser otro posible mecanismo de retención del Cu en las muestras enmendadas (Kumpiene et al., 2008).

Ninguno de los tratamientos aplicados fue efectivo para la reducción de la lixiviabilidad de Pb, aunque según se mencionó anteriormente, fue el elemento contaminante menos móvil (apartado 4.2.3.). Las bajas concentraciones de Pb encontradas en los lixiviados de las columnas control (pH 3,4), pueden tener su origen en la gran estabilidad de la plumbojarosita a este pH, de acuerdo con los estudios de Chapman et al. (1983) en aguas ácidas de mina. Además, en las muestras control

también pudo precipitar  $Pb_3(AsO_4)_2$ , según la aplicación del programa Visual MINTEQ (Tabla VI.3.), lo que contribuye a explicar la baja disponibilidad de Pb, a pesar de las altas concentraciones de Pb total en el sedimento. En el caso de las muestras tratadas, la concentración de Pb en los lixiviados aumentó, ya que a los valores de pH encontrados en los lixiviados (Figura VI.2.), la plumbojarosita deja de ser estable (Lindsay, 1979; Davis et al., 1999).

#### 4.4. Conclusiones

Todos los tratamientos aplicados neutralizan la acidez del sedimento de São Domingos, favoreciendo la retención de los elementos catiónicos presentes en la mina. Esto fue debido al incremento de las cargas negativas de los minerales de carga variable del suelo y a la precipitación de los metales como hidróxidos. Los mayores aumentos de pH se observaron en las muestras tratadas con EA y EA+CCB (más de tres unidades con respecto al control), debido al carbonato cálcico aportado por la espuma y a los óxidos de calcio que confieren a las cenizas un alto poder encalante. En general, la disolución del carbonato cálcico y los óxidos de calcio presentes en los subproductos aumentan las concentraciones de Ca lixiviado en las muestras tratadas, con respecto a las columnas control.

Los tratamientos EA y YR+EA+CCB son los más efectivos para reducir la lixiviabilidad del conjunto de elementos tóxicos presentes en el sedimento de mina. En las columnas tratadas con EA se reduce el porcentaje de lixiviación de Zn, Cu y Mn en un 91, 98 y 75%, respectivamente, con respecto al control. Este tratamiento no resultó efectivo para reducir la movilidad de As debido al aumento de la solubilidad de este elemento a pH básico. En las muestras enmendadas con YR+EA+CCB se reduce el transporte de elementos tóxicos, tanto de naturaleza catiónica como aniónica, presentes en el sedimento. Después de la aplicación de este tratamiento, la lixiviación de Zn, Cu y Mn disminuye en un 78, 96 y 56%, respectivamente, y la lixiviación de As en un 34%.

La mezcla de EA+CCB también es efectiva para reducir la lixiviabilidad de Zn, Cu y Mn, en un 93, 98 y 79%, respectivamente. Por último, la aplicación de YR+CCB disminuye la movilidad de Cu, Mn y As en un 84, 56 y 5%, respectivamente.

Ninguno de los tratamientos reduce la movilidad de Pb, ya que es el elemento menos móvil en el sedimento y las concentraciones lixiviadas en todas las columnas son muy bajas.

En general, los cuatro tratamientos seleccionados, EA, EA+CCB, YR+CCB y YR+EA+CCB, son efectivos para disminuir la lixiviación de la mayor parte de los elementos tóxicos presentes en la mina de São Domingos, contribuyendo a reducir el impacto ambiental causado por la misma.

## 5. ESPECIACIÓN DE Pb, Cu, Zn, Mn y As EN LA FASE SÓLIDA DEL SEDIMENTO ENMENDADO CON LOS SUBPRODUCTOS

### 5.1. Materiales y Métodos

#### 5.1.1. Procedimiento de extracción secuencial

La movilidad potencial de los elementos retenidos en la matriz del sedimento de mina como resultado de la aplicación de los distintos tratamientos (EA, EA+CCB, YR+CCB, YR+EA+CCB), fue evaluada mediante la aplicación de un método de extracción química secuencial. Para ello, una vez finalizados los experimentos de incubación y lixiviación del sedimento, las columnas, tratadas y sin tratar ( $n=12$  y  $n=3$ , respectivamente), fueron desmanteladas y la muestra contenida en cada una de ellas secada al aire, tamizada y homogeneizada. Antes de iniciar el proceso de extracción secuencial, se midió el pH en agua desionizada ( $\text{pH}_a$ ) de cada una de las muestras, de las cuales se tomaron dos submuestras de 0,75 g, para la aplicación del método de extracción química secuencial. El método utilizado fue el propuesto por el Standards Measurement and Testing Programme (SM&T) de la Comunidad Europea, BCR-SM&T (Rauret et al., 1999), que consta de 3 pasos que caracterizan a las siguientes fracciones: (1) Soluble en agua, intercambiable y unida débilmente (FI, paso 1), (2) Unida a los oxihidróxidos de Al, Fe y Mn; fracción reducible (FII, paso 2), y (3) Unida a la materia orgánica; fracción oxidable (FIII, paso 3). En la Tabla VI.7. se presenta un breve resumen de los reactivos empleados, así como de las condiciones de extracción.

Además, de cada una de las muestras se tomaron dos submuestras de 0,5 g de sedimento, para la determinación del contenido total de los elementos, previa digestión ácida con una mezcla de 2,5 ml de  $\text{HNO}_3$  14 M y 7,5 ml de HCl 12 M (microondas Ethos 1 Milestone) (Chen y Ma, 2001). Todos los extractos fueron posteriormente filtrados a vacío, utilizando filtros de nitrato de celulosa con un tamaño de poro de 0,45  $\mu\text{m}$ , acidificados ( $\text{pH} \approx 2$ ) con  $\text{HNO}_3$  al 65% y almacenados a 4 °C para su conservación hasta la determinación de los elementos (Fe, S, Pb, Zn, Mn, As y Cu) por ICP-OES.

La concentración de los elementos en la fracción residual o litogénica (R) de cada muestra, se estimó como la diferencia entre la concentración total de elemento, antes de iniciar el proceso de extracción secuencial, y la suma de las concentraciones asociadas a cada fracción, FI, FII y FIII. Los resultados se expresaron en forma de porcentaje de extracción en cada fracción, incluyendo la residual, con respecto al contenido total de los elementos en cada muestra.

**Tabla VI.7.** Esquema del procedimiento de extracción secuencial empleado (BCR-SM&T) para la especiación de los elementos.

	<b>Fases del suelo</b>	<b>Extractante</b>	<b>Tiempo de agitación y temperatura</b>
<b>FI</b>	Soluble en agua, intercambiable y unida débilmente.	40 ml de CH <sub>3</sub> COOH 0,11 M	16 h a temperatura ambiente
<b>FII</b>	Oxi-hidróxidos de Al, Fe y Mn.	40 ml de HONH <sub>2</sub> ·HCl 0,5 M (pH 2)	16 h a temperatura ambiente
<b>FIII</b>	Materia orgánica.	10 ml de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 8,8 M (pH 2)	1 h a temperatura ambiente y 1 h a 85 °C
		10 ml de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 8,8 M (pH 2)	1 h a 85 °C
		50 ml de NH <sub>4</sub> OAc 1 M (pH 2)	16 h a temperatura ambiente

Fuente: (Thakur, 2006)

### 5.1.2. Análisis estadístico

En primer lugar, se identificaron las diferencias estadísticamente significativas que los factores de variabilidad elemento y tratamiento establecen en los porcentajes de extracción obtenidos de las distintas fases (fracciones) contempladas en el protocolo de extracción secuencial. Para ello se realizó un análisis de la varianza (ANOVA) de dos vías [elemento, tratamiento] introduciendo, para los casos FII y FIII, las fracciones anteriores (FI y FII, respectivamente) como covariables. Posteriormente, se estudió para cada elemento y fracción el efecto del tratamiento en los correspondientes porcentajes de extracción mediante un ANOVA de una vía [tratamiento] y las diferencias estadísticamente significativas por pares se identificaron mediante pruebas post-hoc de Bonferroni. Por último, también para cada elemento y fracción se identificaron diferencias menos robustas entre los porcentajes de extracción obtenidos de cada uno de los tratamientos sobre el control mediante un test de Dunnett. Todos los análisis estadísticos fueron realizados con el programa SPSS v. 17.0 (SPSS Inc., Chicago, IL).

### 5.1.3. Estudio por difracción de rayos X de la fracción residual procedente de la aplicación del método BCR-SM&T

Con el fin de identificar los compuestos cristalinos que se encuentran presentes en la fracción residual de la aplicación del método BCR-SM&T en las muestras del sedimento tratadas con los subproductos y sin tratar, se realizó una caracterización por difracción de rayos X. Para ello se utilizó un difractómetro Philips X'Pert (radiación  $\text{CuK}\alpha$  monocromada con grafito) y los difractogramas se obtuvieron de preparaciones de polvo desorientado de las muestras del residuo. Para la estimación semi-cuantitativa de los compuestos cristalinos presentes se utilizó el método RIR normalizado (Chung, 1974) y los valores de la razón de la intensidad de referencia (RIR) para cada fase, suministrados por la base de datos de difracción de polvo (*International Centre for Diffraction Data, ICDD*).

## 5.2. Resultados

### 5.2.1. Distribución de los elementos en las distintas fracciones

Los procedimientos de extracción química secuencial selectiva se utilizan frecuentemente para estimar la movilidad de los elementos tóxicos en el suelo (Chlopecka y Adriano, 1996). A través de estos métodos de extracción se puede estudiar la distribución de los elementos en diferentes fracciones que se definen en función de la extractabilidad química, y valorar así, el riesgo de desorción de los elementos en su asociación con la matriz del suelo. Sin embargo, las extracciones no son totalmente específicas y pueden producirse solapamientos entre las distintas fracciones (Ma et al., 1997). Por todo ello, las formas nominales de los elementos extraídos del suelo no representan asociaciones reales. Aun así, estas técnicas se usan a menudo para comparar los cambios químicos en la especiación de metales que tienen lugar en un mismo suelo o en suelos similares, como resultado de la aplicación de diferentes tratamientos (Berti y Cunningham, 1997).

En general, los porcentajes de extracción de la fracción intercambiable (FI) de Pb y As en todas las muestras tratadas y en el control fueron muy bajos ( $< 0,03\%$  y  $< 0,5\%$ , de Pb y As, respectivamente) (Tabla VI.7.). Esto corrobora los resultados del apartado 4.2.3., donde se observó una baja lixiviabilidad de Pb y As, a pesar de la elevada concentración en el sedimento de ambos elementos. Por el contrario, Pb y As se encontraron fundamentalmente en la fracción reducible FII, asociada a los oxi-hidróxidos de Fe, Al y Mn, y en la residual (R), asociada a aquellos metales o metaloides que

forman parte la estructura cristalina de minerales, lo que hace muy difícil su liberación (Figura VI.15.). La distribución del Cu en las fracciones intercambiable (FI) y asociada a la materia orgánica (FIII), no se vio afectada como resultado de los tratamientos. Sin embargo, el porcentaje de Cu asociado a los oxi-hidróxidos de Fe, Al y Mn (FII) fue mayor en todas las muestras tratadas que en el control (Figura VI.16.), siendo este aumento especialmente significativo en las muestras tratadas con EA, donde el porcentaje de FII alcanzó el 17%, en comparación con el 7% extraído en el control. En todos los casos, la mayor parte del Cu se encontró en la fracción residual (> 70%) (Figura VI.15.).

En el caso del Mn, todas las fracciones de las muestras tratadas presentaron diferencias significativas con respecto a las fracciones correspondientes del control (Tabla VI.8.). En todos los tratamientos, los porcentajes extraídos en las tres primeras fracciones fueron mayores que los extraídos en el control, donde más del 74% del Mn se encontró en la fracción residual (Figura VI.15.). La fracción intercambiable de Mn, FI, fue mayor que la del resto de elementos tóxicos, alcanzando el 40% en el caso de las muestras tratadas con EA+CCB (Figura VI.15.). Los altos porcentajes de extracción en la FI, la más lábil y biodisponible, confirmaron los resultados obtenidos en los experimentos de lixiviación, ya que el Mn fue uno de los elementos que presentó porcentajes de retención más bajos.

La fracción intercambiable (FI) de Zn aumentó significativamente como resultado de todos los tratamientos, excepto en el caso del YR+CCB donde el porcentaje extraído fue similar al de las muestras control (Tabla VI.8.). El Zn asociado a los óxi-hidróxidos de Fe, Al y Mn (FII) también fue mayor en todas las muestras tratadas que en el control, donde se observó el mayor porcentaje de Zn en la fracción residual (R). Por último, el porcentaje de extracción correspondiente a la FIII, fracción oxidable, no presentó diferencias entre las muestras tratadas y el control, pero fue mayor que en el resto de elementos tóxicos, alcanzando el 24% en las muestras de YR+CCB (Figura VI.16.).

En cuanto a la distribución del Fe, más del 91% se encontró en la fracción residual (R), tanto en las muestras tratadas como en el control (Figura VI.16.). En general, la adición de los subproductos incrementó la disolución de los oxi-hidróxidos de Fe amorfos presentes en el sedimento. Este aumento fue especialmente significativo en las muestras tratadas con YR+CCB, donde el porcentaje de Fe extraído en la FII fue el doble que en las muestras sin tratar (8% y 4%, respectivamente). El Fe intercambiable (FI) y asociado a la fracción oxidable (FIII), no se vio afectado como resultado de los tratamientos.



Por último, para el caso del S, el tratamiento con EA aumentó significativamente el porcentaje extraído en la fracción asociada a los oxi-hidróxidos de Fe, Al y Mn (FII), con respecto a las muestras sin tratar (Tabla VI.8.). El tratamiento YR+CCB fue el único que aumentó la proporción de S intercambiable con respecto al control, debido al aporte de  $\text{SO}_4^{2-}$  procedentes del yeso rojo y disminuyó el porcentaje extraído en la fracción residual (R). La fracción de S asociada a la materia orgánica (FIII) no se vio afectada como resultado de la aplicación de los tratamientos.

**Tabla VI.8.** Distribución de los elementos estimada mediante el procedimiento de extracción secuencial BCR-SM&T después de los experimentos de incubación y lixiviación. Porcentaje relativo de cada elemento en cada fracción (n = 6).

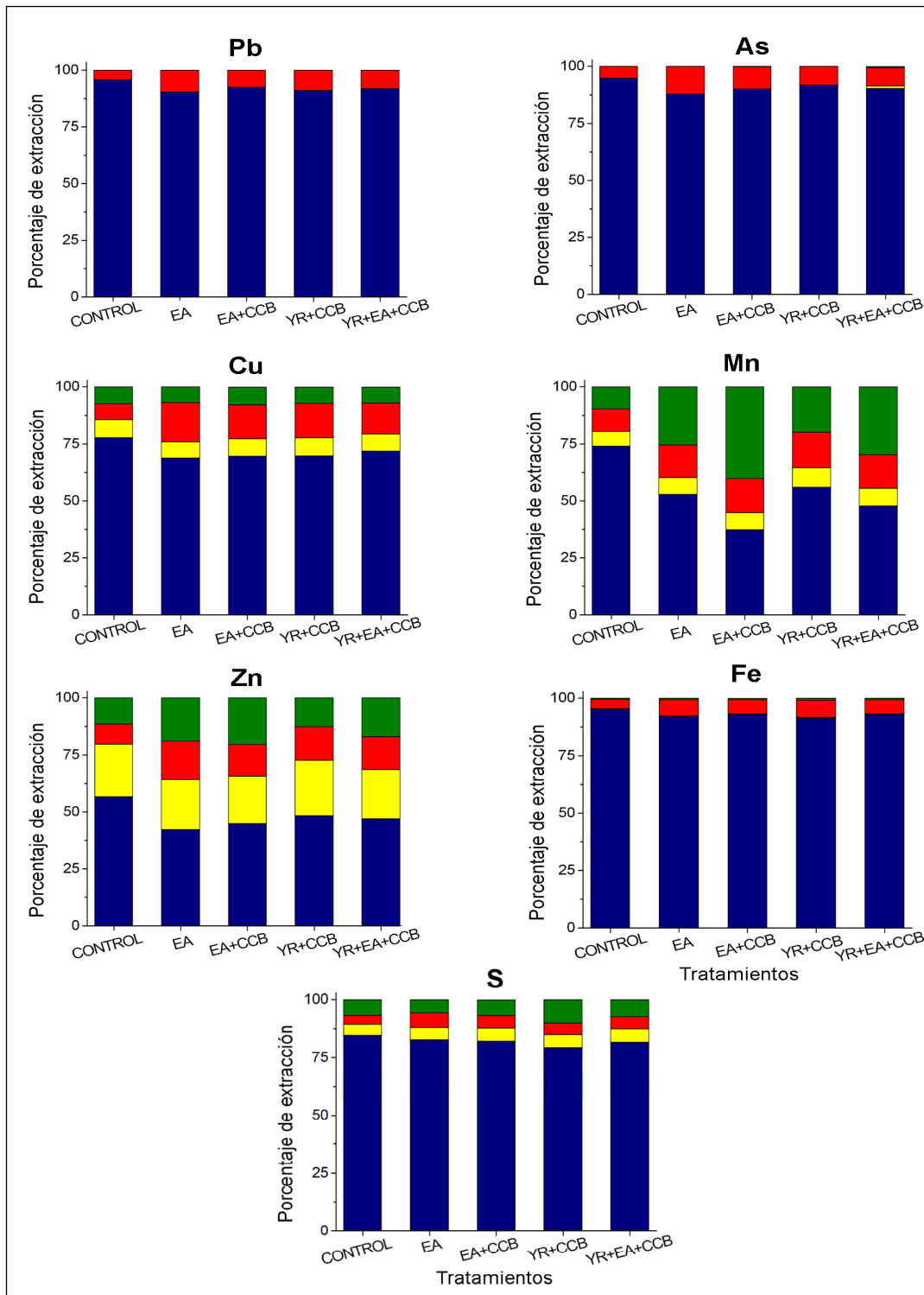
		CONTROL	EA <sup>a</sup>	EA+CCB	YR+CCB	YR+EA+CCB	PSE <sup>c</sup>
Zn	FI	11,4	18,9*	20,4*	12,5	16,9*	1,91
	FII	8,8	16,9*	13,9*	14,8*	14,4*	0,91
	FIII	23,1	21,9	20,9*	24,3	21,6	0,84
	R	56,7	42,3*	44,9*	48,5*	47,1*	2,59
Cu	FI	7,4	6,8	7,8	7,1	7,1	0,35
	FII	7,1	17,3*	14,8*	15,1*	13,5*	1,36
	FIII	7,9	7,1	7,6	8,0	7,5	0,59
	R	77,8	68,9*	69,7*	69,8*	71,9*	1,55
Pb	FI	0,02	0,0	0,02	0,02	0,03	0,01
	FII	4,1	9,5*	7,4*	8,9*	8,1*	0,61
	FIII	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,00
	R	95,9	90,5*	92,6	91,6*	91,8*	1,14
Mn	FI	9,7	25,4*	40,1*	19,7*	29,7*	0,91
	FII	9,8	14,3*	14,9*	15,7*	14,8*	1,21
	FIII	6,5	7,5	7,5	8,6*	7,7*	0,45
	R	74,1	52,9*	37,4*	56,1*	47,8*	1,51
As	FI	0,0	0,0	0,1*	0,0	0,5*	0,05
	FII	5,2	12,1*	9,8*	8,1*	8,1*	0,59
	FIII	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0*	0,001
	R	94,8	87,9*	90,1*	91,9*	90,4*	0,52
Fe	FI <sup>b</sup>	0,6	0,7	0,6	0,7	0,7	0,07
	FII	3,9	7,0*	6,2*	7,6*	6,2*	0,56
	FIII	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,02
	R	95,2	92,0*	92,9*	91,4*	92,9*	0,62
S	FI	6,9	5,7	6,9	10,0*	7,4	0,97
	FII	3,8	6,2*	5,2	5,1	5,2	0,61
	FIII	4,9	5,5	5,8	5,5	5,8	0,42
	R	84,4	82,6	82,0	79,3*	81,6	1,23

<sup>a</sup> EA, espuma de azucarería; CCB, cenizas de la combustión de biomasa; YR, yeso rojo.

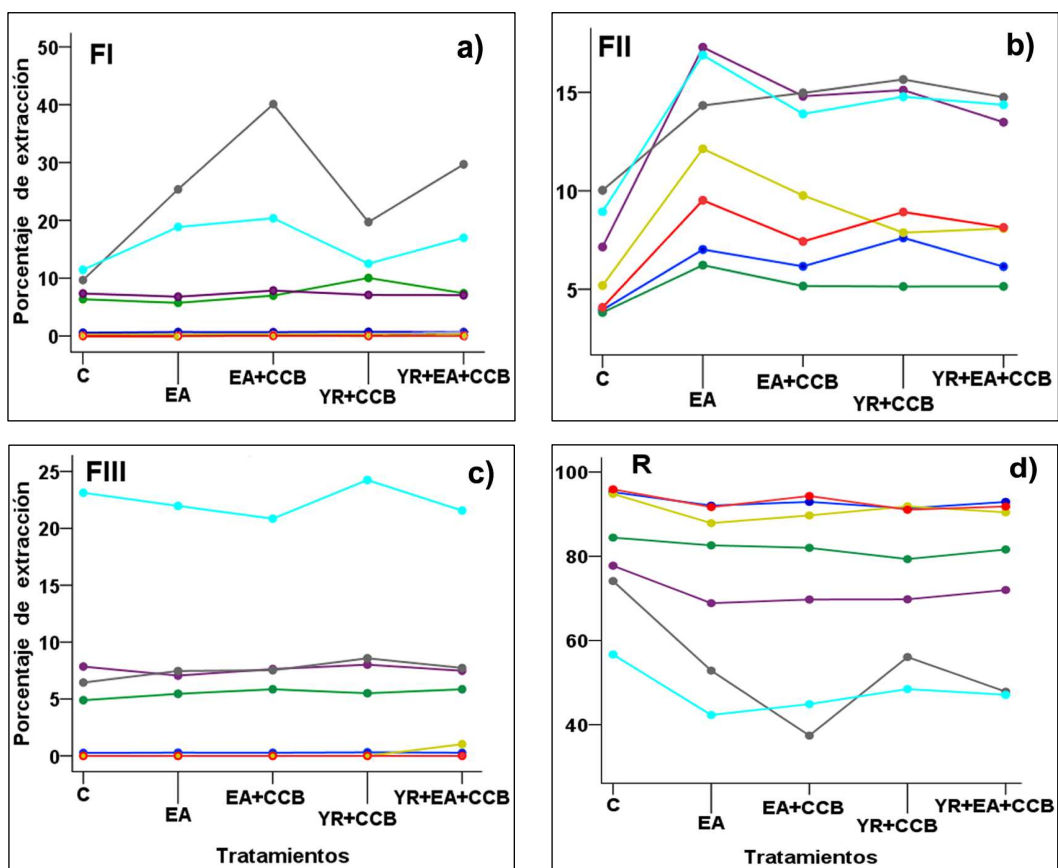
<sup>b</sup> FI, FII, FIII, fracciones descritas en la Tabla VI.7.; R, concentración total - (FI+FII+FIII).

<sup>c</sup> PSE, error estándar común ( $P < 0,05$ ) para cada fracción y dentro de la misma fila.

\* indica diferencias estadísticamente significativas con el control para cada fracción y elemento, según el test de Dunnett ( $P < 0,05$ ).



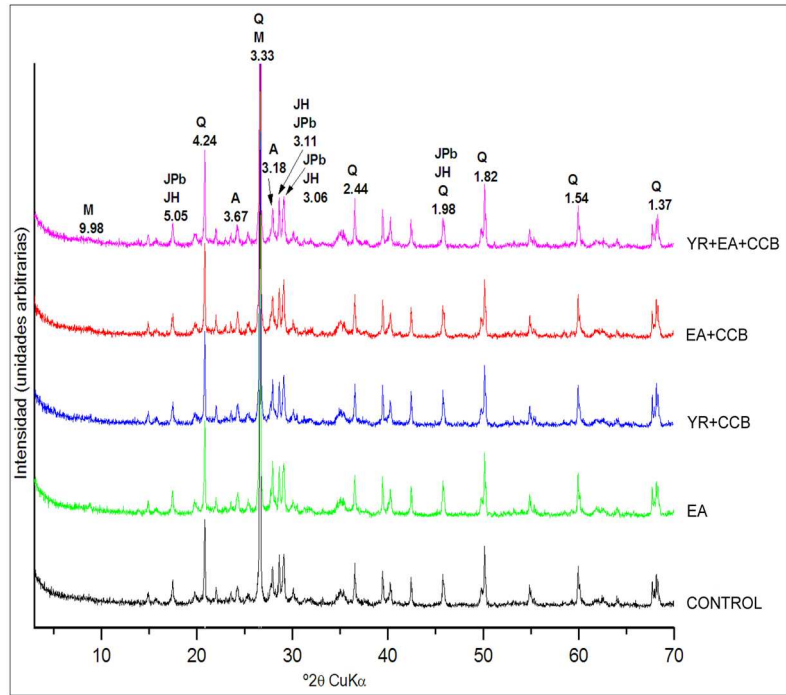
**Figura VI.15.** Distribución de Pb, As, Cu, Mn, Zn, Fe y S en las distintas fracciones del método BCR-SM&T. ■ FI, fracción I; ■ FII, fracción II; ■ FIII, fracción III; ■ R, fracción residual.



**Figura VI.16.** Media del porcentaje de extracción ( $n = 6$ ) de los elementos en cada una de las fracciones del método de extracción BCR-SM&T. (a) FI, fracción I; (b) FII, fracción II; (c) FIII, fracción III; (d) R, fracción residual. — Fe; — S; — As; — Cu; — Mn; — Pb; — Zn. C, control; EA, espuma de azucarería; CCB, cenizas de la combustión de biomasa; YR, yeso rojo.

### 5.2.2. Composición mineralógica de la fracción residual

Los resultados obtenidos en la caracterización mineralógica de la fracción residual, después de la aplicación del método de extracción secuencial, no mostraron diferencias entre los distintos tratamientos y las muestras control. Por tanto, ninguna fase mineral neoformada como resultado de la adición de los tratamientos fue estable ante las condiciones extractantes creadas en el procedimiento de extracción secuencial BCR-SM&T (Figura VI.17.).



**Figura VI.17.** Difractogramas de polvo desorientado de la fracción residual (R) después de la aplicación del método de extracción secuencial, BCR-SM&T, en las muestras del sedimento tratadas con los distintos subproductos y sin tratar (control). Los números indican los valores de  $d$  ( $\times 10^{-1}$  nm) de los picos principales. Q, cuarzo; Al, albita; JH, hidroniojarosita; JPb, plumbojarosita; M, illita; Y, yeso.

**Tabla VI.11.** Composición mineralógica semi-cuantitativa (%) de la fracción residual (R), después de la aplicación del método de extracción secuencial BCR-SM&T.

Mineral	CONTROL	EA	YR+CCB	EA+CCB	YR+EA+CCB
Cuarzo	67	46	50	63	47
Albita	18	29	26	21	28
Hidroniojarosita	6	7	6	7	7
Plumbojarosita	8	9	9	8	12
Illita	- <sup>a</sup>	9	8	2	6
Yeso	-	-	1	-	-

<sup>a</sup> -, no detectado.

### 5.3. Discusión

#### 5.3.1. Efecto de los tratamientos en la especiación de los elementos

En general, la aplicación de los subproductos provocó una disminución significativa del porcentaje de elementos asociados a la fracción residual (R), respecto al control (Tabla VI.8.). Esta fracción representa aquellos metales o metaloides que forman parte de la estructura cristalina de los minerales, lo que hace muy difícil su liberación. Sin embargo, el aumento del pH como consecuencia de la aplicación de los enmiendas (Tabla VI.9.), favorece la disolución de algunos compuestos cristalinos presentes en el sedimento, solubilizando los elementos que se encuentran en estas fases.

La disminución de Pb en la fracción residual de las muestras tratadas con respecto a las sin tratar, puede tener su origen en la disolución de la plumbojarosita ( $\text{PbFe}_6[(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2]_2$ ) (Capítulo III, Figura III.14.), estable a pH ácido (Chapman et al., 1983), que podría disolverse en las condiciones de pH alcanzadas como resultado de los tratamientos (Tabla VI.9.).

**Tabla VI.9.** Valores medios de pH en las muestras del sedimento tratadas con los distintos subproductos y sin tratar (control), antes de iniciar el procedimiento de extracción secuencial (n = 6).

Tratamientos	pH <sub>a</sub>
CONTROL	3,5
EA	6,9
EA+CCB	7,2
YR+CCB	4,5
YR+EA+CCB	6,1

En general, la aplicación de los subproductos aumentó significativamente el porcentaje de extracción de los elementos en la fracción asociada a los oxi-hidróxidos de Fe, Al y Mn (Tabla VI.8.). Este es el caso del tratamiento con EA que duplicó el porcentaje de Cu, Pb y As extraíble, respecto a las muestras control. Estos resultados están de acuerdo con los de Vega et al. (2006), obtenidos en suelos de mina de Galicia, donde los sorbentes más importantes para el Cu fueron los óxidos de Fe y Mn. Elkhatib et al. (1984) observaron la eficacia de los óxidos de hierro para la inmovilización de metaloides como el As, siendo especialmente importantes los óxidos no cristalinos, según demostraron Carbonell-Barrachina et al. (2004) en los suelos de mina de

Aznalcóllar. En el caso del Zn, la fracción liberada al disolver fases minerales, puede quedar retenida como carbonato de Zn, debido al aporte de  $\text{CO}_3^{2-}$  procedentes de los subproductos, según los altos porcentajes de este elemento encontrados en la fracción unida a la materia orgánica (FIII) (Tabla VI.8.). Con el objetivo de confirmar estas hipótesis, se prepararon soluciones acuosas de las muestras tratadas con EA, EA+CCB y YR+EA+CCB y se mantuvieron a pH 4 y 5<sup>1</sup>. La baja concentración de Cu, As y Pb extraída a pH 4 corrobora que estos elementos se encuentran principalmente unidos a los oxi-hidróxidos de Fe amorfos, los cuales permanecen estables a esos valores de pH (Tabla VI.10.) (Hartley et al., 2004; Doušová et al., 2004). Sin embargo, las altas concentraciones de Zn extraídas a pH 4 confirman la retención de Zn en forma de carbonatos, solubles a pH ácido (Tabla VI.10.).

En las muestras tratadas con YR+CCB, el mayor porcentaje de extracción de Mn con respecto al control se encontró en la fracción FII (Tabla VI.8.). Esto puede ser debido al efecto de los óxidos de Fe, que se encuentran en el YR, y al papel importante que ejercen en la adsorción de Mn, según demostraron Cravotta y Trahan (1999) en aguas ácidas de suelos de mina de Pensilvania. La aplicación de este tratamiento también provocó un aumento significativo en el porcentaje de extracción de Mn en la fracción FI y FIII. El aumento en la fracción FIII puede ser debido a la reprecipitación de los carbonatos de Mn, que permanecen estables al pH de la fase I de la extracción secuencial. El Mn asociado a estos carbonatos, que son disueltos por el peróxido de hidrógeno, pudo ser extraído en la fracción FIII (Beckett, 1989). Estos resultados están de acuerdo con Sulkowski y Hirner (2006), quienes demostraron que la eliminación de los carbonatos asociados a metales en suelos calcáreos, no ocurría hasta el último paso de la extracción. Los contenidos de Pb y As en las fracciones FI y FIII no presentaron diferencias estadísticamente significativas con respecto al control (Tabla VI.8.).

---

<sup>1</sup> Las muestras tratadas, en relación suelo/agua 1:4, se mantuvieron a pH 4 y 5 con  $\text{HNO}_3$  0,5M y NaOH 0,2N utilizando una autobureta. Después de 18 horas, las muestras fueron centrifugadas durante 10 minutos a 6640 g y las concentraciones de Zn, Mn, Cu, Pb y As se determinaron mediante ICP-OES.

**Tabla VI.10.** Concentraciones de los elementos tóxicos liberados en muestras del sedimento de mina tratadas con EA, EA+CCB y YR+EA+CCB (n = 2).

Tratamiento	pH	mg kg <sup>-1</sup>				
		Zn	Mn	Cu	Pb	As
EA	6,9 <sup>a</sup>	3,0	0,4	0,0	- <sup>b</sup>	-
	5	5,4	3,1	0,0	-	-
	4	13,2	7,4	0,9	-	-
EA+CCB	7,2 <sup>a</sup>	3,3	0,0	0,0	-	-
	5	5,5	5,3	0,0	-	-
	4	15,2	16,2	0,9	-	-
YR+EA+CCB	6,1 <sup>a</sup>	2,8	0,6	0,0	-	-
	5	4,9	4,5	0,0	-	-
	4	12,4	12,7	0,8	-	-

<sup>a</sup> pH inducido por el tratamiento.

<sup>b</sup> -, no detectado.

En las muestras tratadas con EA, EA+CCB y YR+EA+CCB el porcentaje de extracción de Zn y Mn en la fracción FI fue significativamente mayor que en el control (Tabla VI.8.). La FI no sólo representa la fracción soluble en agua, intercambiable o débilmente unida, sino que también puede incluir una parte de la fracción asociada a los carbonatos (Kartal et al., 2006). La adición de iones  $\text{CO}_3^{2-}$  procedentes de la EA pudo causar la precipitación de carbonatos de Zn como hidrocincita ( $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ ) o smithsonita ( $\text{ZnCO}_3$ ), y de Mn como rodocrosita ( $\text{MnCO}_3$ ) y  $\text{MnCO}_3$  amorfo, según la estimación del programa Visual MINTEQ realizada en el apartado 3. Esta hipótesis fue confirmada por las altas concentraciones de Zn y Mn extraídas en los tratamientos que se realizaron a pH 4 (Tabla VI.10.), valor al que los carbonatos dejan de ser estables (Lindsay, 1979). Las concentraciones de Zn y Mn liberadas al pH inducido por los tratamientos pueden ser debidas a la lixiviación de partículas coloidales como ZnO (Gimbert et al., 2007) y MnO (Tabla VI.10.). En las muestras tratadas con EA+CCB y YR+EA+CCB, el porcentaje de extracción de As en la fracción intercambiable (FI) también aumentó significativamente con respecto al control. Esto puede ser debido al aumento de la solubilidad del As, a los valores de pH alcanzados por los tratamientos (Tabla VI.9.), como consecuencia de la competencia entre los aniones y las superficies del suelo cargadas negativamente (Aguilar-Carrillo et al., 2006). En las muestras tratadas con YR+EA+CCB, también fue significativo el aumento del porcentaje de Mn y As extraído en la fracción FIII, con respecto al control.



Aunque el procedimiento de extracción secuencial es utilizado normalmente para evaluar la movilidad de los metales y metaloides, el Fe y el S también fueron considerados al tratarse de dos de los elementos más abundantes en la mina. Al igual que ocurría con los elementos tóxicos, en general, la aplicación de los subproductos provocó una disminución del Fe y S asociados a la fracción residual (R), respecto al control (Tabla VI.8.). Esto puede deberse a la disolución de hidroniojarosita ( $H_3OFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ ) y plumbojarosita ( $PbFe_6[(OH)_6(SO_4)_2]_2$ ), componentes mineralógicos relevantes del sedimento (Capítulo III, Figura III.14.) y estables a pH ácido (Chapman et al., 1983). Por otra parte, en todos los tratamientos, el Fe asociado a la fracción FII fue significativamente mayor que en el control (Tabla VI.8.). En cuanto al S, las muestras tratadas con YR+CCB presentaron un porcentaje de extracción en la fracción FI mayor que en el control, debido quizás al aporte de  $SO_4^{2-}$  procedentes del YR.

En general se observa que aunque la lixiviabilidad de los elementos disminuye como consecuencia de los tratamientos, se produce una redistribución de los elementos tóxicos desde una fracción inerte (R), desde el punto de vista de la contaminación, hasta una fracción más móvil, unida a los oxi-hidróxidos de Fe, Al y Mn (FII) y a los carbonatos (FIII). Este incremento de la fracción de contaminantes en posiciones más lábiles podría aumentar la eficacia de la aplicación de otras técnicas de recuperación de suelos contaminados, como la electrodescontaminación o la fitorremediación, en las que es necesario que los metales y metaloides se encuentren en disolución (García et al., 2007; Bernal et al., 2007).

#### 5.4. Conclusiones

La aplicación de los tratamientos EA, EA+CCB, YR+CCB y YR+EA+CCB provoca un aumento en el porcentaje de extracción de la fracción residual de la mayoría de los elementos, con respecto al control. El aumento del pH, como consecuencia de la aplicación de las enmiendas, favorece la disolución de algunos compuestos cristalinos presentes en el sedimento, solubilizando los elementos tóxicos que se encuentran en estas fases.

Las fracciones de Cu, Pb y As liberadas de las fases minerales constituyentes del sedimento, se unen fundamentalmente con los oxi-hidróxidos de Fe amorfos, muy abundantes en el sedimento. Sin embargo, Zn y Mn se encuentran mayoritariamente asociados a los carbonatos, que fueron aportados por los subproductos.

Las enmiendas producen una redistribución de los elementos tóxicos desde una fracción inerte, desde el punto de vista de la contaminación, hasta una fracción más móvil, ya que según se demostró en los experimentos de acidificación realizados, los contaminantes unidos a los oxi-hidróxidos de Fe y a los carbonatos pueden ser liberados al descender el pH del sedimento.

El aumento de la fracción de contaminantes en posiciones más lábiles podría aumentar la eficacia de la aplicación de otras técnicas de recuperación de suelos contaminados, como la electrodescontaminación o la fitorremediación.

En resumen, la aplicación de los subproductos, espuma de azucarería, yeso rojo y cenizas de la combustión de biomasa, en forma de enmiendas simples (EA) o conjuntas (EA+CCB, YR+CCB y YR+EA+CCB) es eficaz para reducir la lixiviabilidad potencial de aniones y cationes tóxicos en el sedimento de la mina de São Domingos. Sin embargo, los mecanismos de retención inducidos en los sedimentos tratados con estas enmiendas no son resistentes a una fuerte acidificación, por lo que es necesario controlar y mantener el pH por encima de ciertos niveles.

## 6. BIBLIOGRAFÍA

- Aguilar-Carrillo, J., Garrido, F., Barrios, L., García-González, M.T., 2006. Sorption of As, Cd and TI as influenced by industrial by-products applied to an acidic soil: equilibrium and kinetic experiments. *Chemosphere* 65, 2377-2387.
- Alcordero, I.S., Rechcigl, J.E., 1993. Phosphogypsum in agriculture: a review. *Advances in Agronomy* 49, 55-118.
- Alexandratos, V.G., Elzinga, E.J., Reeder, R.J., 2007. Arsenate uptake by calcite: Macroscopic and spectroscopic characterization of adsorption and incorporation mechanisms. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71, 4172-4187.
- Álvarez Valero, A.M., Pérez-López, R., Matos, J., Capitán, M.A., Nieto, J.M., Sáez, R., Delgado, J., Caraballo, M., 2008. Potential environmental impact at Sao Domingos mining district (Iberian Pyrite Belt, SW Iberian Peninsula): evidence from a chemical and mineralogical characterization. *Environmental Geology* 55, 1797-1809.
- Baker, F.L., Smith, W.M., 1970. Acid dependence and ion pairing in the anation reactions yielding iron (II) monosulfate. *Canadian Journal of Chemistry* 48, 3100-3103.
- Baltpurvins, K.A., Burns, R.C., Lawrance, G.A., 1997. Effect of  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  and anion type on the aging of iron (III) hydroxide precipitates. *Environmental Science and Technology* 31, 1024-1032.
- Batista, M. J., 2000. Environmental state in the portuguese test site: S. Domingos Mine: Past and Present. Instituto Geológico y Minero.
- Beckett, P.H., 1989. The use of extractants in studies on trace metals in soils, sewage sludges, and sludge-treated soils. *Advances in Soil Science* 9, 144-176.
- Berger, A.M., Bethke, C.M., Krumhansl, J.M., 2000. A process model of natural attenuation in drainage from a historic mining district. *Applied Geochemistry* 15, 655-666.

- Bernal, M.P., Clemente, R., Vázquez, S., Walker, D.J., 2007. Aplicación de la fitorremediación a los suelos contaminados por metales pesados en Aznalcóllar. *Ecosistemas* 16, 67-76.
- Berti, W.R., Cunningham, S.D., 1997. In-place inactivation of Pb in Pb-contaminated soils. *Environmental Science and Technology* 31, 1359-1364.
- Bigham, J.M., Schwertmann, U., Carlson, L., Murad, E., 1990. A poorly crystallized oxyhydroxysulfate of iron formed by bacterial oxidation of Fe(II) in acid-mine waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 54, 2743-2758.
- Binay K.D., Khanra, S., Mallick, D., 2009. Leaching of elements from coal fly ash: Assessment of its potential for use in filling abandoned coal mines. *Fuel* 88, 1314-1323.
- Bothe, J.V., Brown, P.W., 1999. Arsenic immobilization by calcium arsenate formation. *Environmental Science and Technology* 33, 3806-3811.
- Bradl, H.B., 2004. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. *Journal of Colloid and Interface Science* 277, 1-18.
- Carbonell-Barrachina, A.A., Rocamora, A., García-Gomis, C., Martínez-Sánchez, F., Burló, F., 2004. Arsenic and zinc biochemistry in pyrite mine waste from the Aznalcóllar environmental disaster. *Geoderma* 122, 195-203.
- Carlson, L., Bigham, J.M., Schwertmann, U., Kyek, A., Wagner, F., 2002. Scavenging of As from acid mine drainage by Schwertmannite and ferrihydrite: a comparison with synthetic analogues. *Environmental Science and Technology* 36, 1712-1719.
- Clemente, R., Almela, C., Bernal, M.P., 2006. A remediation strategy based on active phytoremediation followed by natural attenuation in a soil contaminated by pyrite waste. *Environmental Pollution* 143, 397-403.
- Cravotta, C.A., Trahan, M.K., 1999. Limestone drains to increase pH and remove dissolved metals from acidic mine drainage. *Applied Geochemistry* 14, 581-606.

- Chapman, B.M., Jones, D.R., Jung, R.F., 1983. Processes controlling metal ion attenuation in acid mine drainage streams. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 47, 1957-1973.
- Chen, M., Ma, L.Q., 2001. Comparison of three aqua regia digestion methods for twenty florida soils. *Soil Science Society of America Journal* 65, 491-499.
- Chlopecka, A., Adriano, D.C., 1996. Mimicked in-situ stabilization of metals in a cropped soil: bioavailability and chemical form of zinc. *Environmental Science and Technology* 30, 3294-3303.
- Chung, F.H., 1974. Quantitative interpretation of X-ray diffraction patterns of mixtures. II. Adiabatic principle of X-ray diffraction analysis of mixtures. *Journal of Applied Crystallography* 7, 529-531.
- Davis, A., Eary, L.E., Helgen, S., 1999. Assessing the efficacy of lime amendment to geochemically stabilize mine tailings. *Environmental Science and Technology* 33, 2626-2632.
- Doušová, B., Martaus, A., Filippi, M., Koloušek, D., 2008. Stability of arsenic species in soils contaminated naturally and in an anthropogenic manner. *Water Air and Soil Pollution* 187, 233-241.
- Elkhatib, E.A., Benner, O.L, Wright, R.J., 1984. Arsenite adsorption and desorption in soils. *Soil Science Society of America Journal* 48, 1025-1030.
- Foster, A.L., Brown Jr., G.E., Tingle, T.N., Parks, G.A., 1998. Quantitative arsenic speciation in mine tailings using X-ray absorption spectroscopy. *American Mineralogist* 83, 553-568.
- García, A., Rodríguez, J.M., García, F., Vereda, C., Gómez, C., 2007. Aplicación de la técnica de electrodescontaminación a un suelo contaminado por mercurio de la zona de Almadén. En: Giráldez, J.V., Jiménez, J.V., Córdoba, F.J. (Ed.). *Estudios de la Zona No Saturada del Suelo Vol. VIII. Córdoba (España)*, pp.89-94.
- Gier, S., Johns, W.D., 2000. Heavy metal-adsorption on micas and clay minerals studied by X-ray photoelectron spectroscopy. *Applied Clay Science* 16, 289-299.

- Gimbert, L.J., Hamon, R.E., Casey, P.S., Wordsfold, P.J., 2007. Partitioning and stability of engineered ZnO nanoparticles in soil suspensions using flow field-flow fractionation. *Environmental Chemistry* 4, 8-10.
- Gray, C.W., Dunham, S.J., Dennis, P.G., Zhao, F.J., McGrath, S.P., 2006. Field evaluation of in situ remediation of a heavy metal contaminated soil using lime and red mud. *Environmental Pollution* 142, 530-539.
- Gustafsson, J.P., 2002. Visual minteq ver. 2.30. KTH, Stockholm, Sweden.
- Hartley, W., Edwards, R., Lepp, N.W., 2004. Arsenic and heavy metal mobility in iron oxide-amended contaminated soils as evaluated by short and long-term leaching tests. *Environmental Pollution* 131, 495-504.
- Hartley, W., Lepp, N.W., 2008. Effect of in situ soil amendments on arsenic uptake in successive harvests of ryegrass (*Lolium perenne* cv Elka) grown in amended As-polluted soils. *Environmental Pollution* 156, 1030-1040.
- Jain, A. Raven, K.P., Loeppert, R.H., 1999. Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: surface charge reduction and net OH<sup>-</sup> release stoichiometry. *Environmental Science and Technology* 33, 1179-1184.
- Julliot, F., Morin, G., Ildefonse, P., Trainor, T.P., Benedetti, M., Galois, L., Calas, G., Brown, G.E., 2003. Occurrence of Zn/Al hydrotalcite in smelter-impacted soils from northern France: Evidence from EXAFS spectroscopy and chemical extractions. *American Mineralogist* 88, 509-526.
- Kabata-Pendias, A., Pendias, H., 2001. Trace elements in soils and plants. Boca Raton, Florida.
- Kartal, S., Aydin, Z., Tokalioglu S., 2006. Fractionation of metals in street sediment samples by using the BCR sequential extraction procedure and multivariate statistical elucidation of the data. *Journal of Hazardous Materials* 132, 80-89.
- Kim, M.O., Hong, K.M., Chung, J.G., 2003. Removal of Cu(II) from aqueous solutions by adsorption process with anatase-type titanium dioxide. *Water Research* 37, 3524-3529.

- Kumpiene, J., Lagerkvist, A., Maurice, C., 2008. Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments – A review. *Waste Management* 28, 215-225.
- Lindsay, W.L., 1979. *Chemical equilibria in soils*. John Wiley & Sons, New York.
- Ma, L.Q., Choate, A.L., Rao, G.N., 1997. Effects of incubation and phosphate rock on lead extractability and speciation in contaminated soils. *Journal of Environmental Quality* 26, 801-807.
- Madejón, E., Pérez De Mora, A., Felipe, E., Burgos, P., Cabrera, F., 2006. Soil amendments reduce trace element solubility in a contaminated soil and allow regrowth of natural vegetation. *Environmental Pollution* 139, 40-52.
- McBride, M.B., 1989. Reactions controlling heavy metals solubility in soils. *Advances in Soil Science* 10, 1-56.
- McBride, M., Sauvé, S., Hendershot, W., 1997. Solubility control of Cu, Zn, Cd and Pb in contaminated soils. *European Journal of Soil Science* 48, 337-346.
- McGregor, R.G., Blowes, D.W., Jambor, J.L., Robertson, W.D., 1998. The solid-phase controls on the mobility of heavy metals at the copper cliff tailings area, Sudbry, Ontario, Canada. *Journal of Contaminant Hydrology* 33, 247-271.
- O'Reilly, S.E., Strawn, D.G., Sparks, D.L., 2001. Residence time effects on arsenate adsorption/desorption mechanisms on goethite. *Soil Science Society of America Journal* 65, 67-77.
- Ownby, D.R., Galvan, K.A., Lydy, M.J., 2005. Lead and zinc bioavailability to *Eisenia fetida* after phosphorus amendment to repository soils. *Environmental Pollution* 136, 315-321.
- Pena, M.E., Korfiatis, G.M., Patel, M., Lippincott, L., Meng, X., 2005. Adsorption of As(V) and As(III) by nanocrystalline titanium dioxide. *Water Research* 39, 2327-2337.
- Pérez-López, R., Cama, J., Nieto, J.M., Ayora, C., 2007. The iron-coating role on the oxidation kinetics of a pyritic sludge doped with fly ash. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71, 1921-1934.

- Quental, L., Bourguignon, A., Sousa, A.J., Batista, M.J., Brito, M.G., Tavares, T., Abreu, M.M., Vairinho, M., Cottard, F., 2002. MINEO Southern Europe environment test site. Contamination impact mapping and modelling-Final Report. IST-1999-10337.
- Rauret, G., López-Sánchez, J.F., Sahuquillo, A., Rubio, R., Davidson, C. Ureb, A., Quevauvillerc, Ph., 1999. Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials. *Journal of Environmental Monitoring* 1, 57-61.
- Reeve, N.G., Sumner, M.E., 1972. Amelioration of subsoil acidity in natal oxisols by leaching of surface-applied amendments. *Agrochemophysica* 4, 1-6.
- Schwertmann, V., Tylor, R.M., 1989. Iron oxides. In: Dixon, J.B., Weeds, S.B. (Ed.). *Minerals in Soil Environments*. Soil Science Society of America, Madison, WI, pp. 379-438.
- Simms, P.H., Yanful, E.K., St-Arnaud, L., Aubé, B., 2000. A laboratory evaluation of metal release and transport in flooded pre-oxidized mine tailings. *Applied Geochemistry* 15, 1245-1263.
- Sulkowski, M., Hirner, A.V., 2006. Element fractionation by sequential extraction in a soil with high carbonate content. *Applied Geochemistry* 21, 16-28.
- Thakur, S.K., Tomar, N.K., Pandeya, S.B., 2006. Influence of phosphate on cadmium sorption by calcium carbonate. *Geoderma* 130, 240-249.
- Trainor, T.P., Vrown G.E. Jr, Parks, G.A, 2000. Adsorption and precipitation of aqueous Zn (II) on alumina powders. *Journal of Colloid and Interface Science* 231, 359-372.
- Van Der Hoek, E.E., Bonouvrie, P.A., Comans, R.N., 1994. Sorption of As and Se on mineral components of fly ash: relevance for leaching processes. *Applied Geochemistry* 9, 403-412.
- Vega, F.A., Covelo, E.F., Andrade, M.L., 2006. Competitive sorption and desorption of heavy metals in mine soils: influence of mine soil characteristics. *Journal of Colloid and Interface Science* 298, 582-592.



Voegelin, A., Vulava, V.M., Kretschmar, R., 2001. Reaction-based model describing competitive sorption and transport of Cd, Zn, and Ni in an acidic soil. *Environmental Science and Technology* 35, 1651-1657.



## VII. CONCLUSIONES

---

En esta Memoria de Tesis Doctoral se evalúa la eficacia de la utilización de cuatro subproductos industriales, fosfoyeso, yeso rojo, espuma de azucarería y cenizas de combustión de biomasa, para mejorar la capacidad de retención *in situ* de elementos tóxicos en un suelo ácido contaminado en condiciones de laboratorio y en un sedimento de mina altamente contaminado. Con este estudio se pretende habilitar soluciones de remediación *in situ* de suelos contaminados, en donde estén presentes elementos tóxicos de distinta naturaleza iónica.

De los resultados obtenidos se pueden extraer las siguientes conclusiones:

1. La eficacia de los tratamientos aplicados a un suelo ácido, contaminado en condiciones de laboratorio, como agentes inmovilizantes de metales pesados, varía en función de la naturaleza iónica de las especies contaminantes. Así, los tratamientos óptimos para reducir la lixiviabilidad potencial y biodisponibilidad del conjunto de los elementos, Pb, Zn y Ni, se obtuvieron mediante la aplicación de espuma de azucarería y de la mezcla de yeso rojo+cenizas de combustión de biomasa. El yeso rojo y las cenizas, aplicados como enmiendas simples, fueron los subproductos más eficaces para reducir la lixiviabilidad de As y Se conjuntamente.
2. Los tratamientos más efectivos para reducir la movilidad del conjunto de los elementos tóxicos Pb, Zn, Ni, As y Se fueron la aplicación de espuma de azucarería como enmienda simple, y la de espuma+cenizas, yeso rojo+cenizas y yeso rojo+espuma+cenizas como enmiendas compuestas. En todos los casos, la eficacia de los tratamientos fue mayor al aumentar la dosis de subproducto aplicada.
3. Los mecanismos de retención de los elementos tóxicos, Pb, Zn, Ni, As y Se, en el suelo, varían en función del subproducto aplicado. La adición de espuma de azucarería favorece la formación y retención de polímeros hidroxialumínicos en la matriz del suelo, proporcionando nuevas superficies de sorción, donde quedan retenidos metales y metaloides, reduciendo su extractabilidad y, por tanto, su lixiviabilidad potencial. La presencia de maghemita y rutilo, componentes del yeso rojo, proporciona en las muestras tratadas con este subproducto, posiciones superficiales reactivas para la sorción de todos los elementos tóxicos. En el caso de la aplicación de las cenizas, la materia orgánica presente en este

subproducto, desempeña un papel complejante sobre el Se, lo que contribuye a la retención de este elemento.

4. La aplicación de los tratamientos con espuma de azucarería y espuma+cenizas, yeso rojo+cenizas y yeso rojo+espuma+cenizas a un sedimento de mina altamente contaminado con Zn, Cu, Pb, Mn y As, disminuye la lixiviabilidad de todos los elementos tóxicos. Todos los tratamientos neutralizan la acidez del sedimento, favoreciendo la retención de los elementos catiónicos.
5. Los tratamientos espuma de azucarería y yeso rojo+espuma+cenizas resultaron ser los más efectivos para reducir la lixiviabilidad del conjunto de elementos tóxicos presentes en el sedimento de mina. Estos tratamientos reducen el transporte de elementos tóxicos, tanto de naturaleza catiónica como aniónica.
6. Tras la adición de las enmiendas de espuma de azucarería y yeso rojo+espuma+cenizas, los elementos tóxicos quedan retenidos en distintas fracciones de la fase sólida del sedimento, siguiendo un patrón de distribución que depende de la especie contaminante. Así, el Cu, Pb y As se encuentran unidos fundamentalmente a los oxi-hidróxidos de Fe amorfos, mientras que el Zn y Mn se asocian mayoritariamente a los carbonatos aportados por la espuma de azucarería.
7. La aplicación de los subproductos industriales espuma de azucarería, fosfoyeso, yeso rojo y cenizas de la combustión de biomasa, en la proporción y dosis adecuadas, son tratamientos apropiados para la remediación de áreas contaminadas con un conjunto de elementos tóxicos con distinto comportamiento geoquímico. Sin embargo, los mecanismos de retención inducidos en los sedimentos tratados con estas enmiendas, no son resistentes a una fuerte reacidificación. Por tanto, los sedimentos contaminados sometidos a estos tratamientos de remediación deben ser controlados y mantenidos por encima de ciertos niveles de pH, para prevenir la movilización potencial de los elementos tóxicos desde el suelo hacia otros compartimentos del medio ambiente. Además, el empleo de estos subproductos puede combinarse con otras técnicas extractivas de remediación de suelos, potenciando así, la eficacia global de los tratamientos destinados a controlar y prevenir la contaminación en zonas afectadas por elementos tóxicos.