

# XIII CONGRESO IBÉRICO Y XIII CONGRESO NACIONAL DE GEOQUIMICA



PUERTOLLANO (CIUDAD-REAL)  
ESPAÑA  
25-27 ABRIL 2022



COLEGIO OFICIAL DE QUÍMICOS Y ASOCIACIÓN QUÍMICOS  
E INGENIEROS QUÍMICOS DE MADRID  
GRUPO GEOQUIMICA SOCIEDAD GEOLOGIA PORTUGAL  
CONSEJO SUPERIOR DE COLEGIOS DE INGENIEROS DE MINAS  
COLEGIO OFICIAL DE GEOLOGOS DE ESPAÑA

## 2. Especiación de azufre en suelos contaminados por residuos mineros en el área de Minas de Riotinto (Faja Pirítica Ibérica)

Sulfur speciation in soils contaminated by mine wastes in the mining area of Rio Tinto (Iberian Pyrite Belt)

Fernández-Landero, S.<sup>1</sup>, Giráldez, I.<sup>2</sup>, Ruiz-Montoya, M.<sup>3</sup>, Morales, E.<sup>4</sup>, Fernández-Caliani, J.C.<sup>5</sup>

<sup>1</sup> Dpto. Ciencias de la Tierra, Universidad de Huelva (sandra.fernandez@dct.uhu.es)

<sup>2</sup> Dpto. Química, Universidad de Huelva (giraldez@uhu.es)

<sup>3</sup> Dpto. Química, Universidad de Huelva (mmontoya@uhu.es)

<sup>4</sup> Dpto. Química, Universidad de Huelva (albornoz@uhu.es)

<sup>5</sup> Dpto. Ciencias de la Tierra, Universidad de Huelva (caliani@uhu.es)

### Resumen

Los ensayos estáticos para estimar el potencial de generación de ácido (PA) de residuos piríticos se basan en el contenido de azufre total (UNE-EN 15875), asumiendo que todo el azufre está en forma de pirita. En los suelos mineros de Riotinto una parte significativa del azufre total está en forma de sulfato (jarosita, yeso, barita, anglesita, etc.), de modo que el PA está sobreestimado. El método ASTM D-2492 permite determinar azufre sulfato y azufre pirítico (Spyr) mediante una extracción de dos etapas secuenciadas, usando 4,8 mol L<sup>-1</sup> HCl y 2 mol L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub>, respectivamente. El contenido de Spyr se calcula por estequiometría a partir de la concentración de Fe liberado. Con este procedimiento no se obtienen resultados óptimos en los suelos mineros con altos contenidos en óxidos de Fe por lo que se propone una mejora del método basada en su eliminación previa en dos etapas: 1ª) eliminación de óxidos de Fe amorfos o de baja cristalinidad con 0,1 mol L<sup>-1</sup> NH<sub>2</sub>OH·HCl (pH 2), y 2ª) eliminación de óxidos de Fe cristalinos con 0,25 mol L<sup>-1</sup> Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub> + 0,11 mol L<sup>-1</sup> NaHCO<sub>3</sub> + 1,5 g Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Así, algunos valores típicos de Spyr medidos en suelos contaminados por cenizas de tostación de pirita, escorias de cobre y sulfuros lixiviados extendidos en terreros son: 0,14 ± 0,06%, 0,73 ± 0,13% y 1,5 ± 0,4%, respectivamente.

**Palabras clave:** Especiación, azufre, pirita, suelos, residuos mineros

### Abstract

Static tests to predict the acid-generating potential (AP) of sulfide wastes are based on the total sulfur content (UNE-EN 15875), assuming that all the sulfur is in the form of pyrite. However, a significant portion of total S is present in the form of sulfate minerals (jarosite, gypsum, barite, anglesite, etc.) at the mine soils of Rio Tinto, so that AP tends to be overestimated. The ASTM D-2492 method applies to the fractionation of S into sulfate and sulfide species by a two-step sequential extraction scheme, using 4.8 mol L<sup>-1</sup> HCl and 2 mol L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> to remove sulfate S and pyritic S (Spyr), respectively. The Spyr amount is then determined by stoichiometry from the released Fe content. Experience has shown that this procedure yields unsatisfactory results in mine soils with high contents of Fe oxides. An improvement method based on the prior removal of iron oxides through two additional steps is proposed: 1st) removal of amorphous and poorly crystallized Fe oxides with 0.1 mol L<sup>-1</sup> NH<sub>2</sub>OH·HCl (pH 2), and 2nd) removal of crystalline Fe oxides with 0.25 mol L<sup>-1</sup> Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub> + 0.11 mol L<sup>-1</sup> NaHCO<sub>3</sub> + 1.5 g Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Following this approach, typical values of Spyr measured in soils contaminated with pyrite roasting ashes, copper slags and heap leached pyrite ores were found to be 0.14 ± 0.06%, 0.73 ± 0.13% and 1.5 ± 0.4%, respectively.

**Keywords:** Speciation, sulfur, pyrite, soils, mine wastes