

Fijación de P y S de origen antrópico mediante precipitación de vivianita y pirita en sedimentos aluviales del Río Chicamocha (Paipa, Colombia)

Claudia Patricia Quevedo (1), Juan Jiménez-Millán (2), Gabriel Ricardo Cifuentes (1), Rosario Jiménez-Espinosa (2*)

(1) Facultad de Ciencias e Ingeniería, Grupo de Investigación Gestión de Recursos Hídricos, Universidad de Boyacá, Campus Tunja (Colombia)

(2) Departamento de Geología y CEACTierra, Universidad de Jaén. Campus Las Lagunillas, 23071, Jaén (España)

* corresponding author: respino@ujaen.es

Palabras Clave: Vivianita, Pirita, Río Chicamocha, Colombia | **Key Words:** Vivianite, Pirite, Chicamocha River, Colombia

INTRODUCCIÓN

Algunas perturbaciones antrópicas pueden ejercer impactos importantes en la geoquímica del P, S y Fe en cursos fluviales y sedimentos aluviales. Los fosfatos constituyen un contaminante importante de los recursos hídricos, cuya procedencia se asocia a los fertilizantes y detergentes que llegan a las aguas residuales antrópicas. Uno de los principales problemas asociados a la contaminación por fosfatos es la eutrofización de los cuerpos de agua que produce la proliferación de algas, la degradación de la calidad de las aguas o la disminución de la disponibilidad de oxígeno. Los fosfatos pueden ser retirados de las aguas en plantas de tratamiento mediante precipitación química a través de la adición de Ca, Fe o Al (Azam y Finneran, 2014). Sin embargo, existen pocos mecanismos naturales que permitan la remoción de los fosfatos de las aguas residuales (Jowet et al., 2018). La construcción de embalses de regulación para remediar problemas de contaminación ambiental mediante la modificación de la composición de las aguas de los cursos fluviales, a través de la dilución con agua de lluvia, conlleva la generación de un ambiente eutrófico que permite la sedimentación de materiales ricos en arcillas y materia orgánica. En estos ambientes, las reacciones redox de los minerales que contienen Fe en sedimentos ricos en arcillas afectan muy significativamente la especiación, movilidad y bio-disponibilidad de los contaminantes (Hoving et al., 2017). El transporte y destino final de sulfatos, fosfatos y metales pesados son altamente dependientes de dichas condiciones, en general controladas por procesos microbianos que puede promover la formación de vivianita ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) y pirita (Fe_2S). La presente comunicación analiza la presencia de vivianita y pirita en los sedimentos de un embalse de regulación del cauce de la cuenca alta del río Chicamocha (Paipa, Colombia) con el fin de evaluar su papel como tampones de las aguas superficiales y filtros

de los compuestos contaminantes procedentes de residuos urbanos, actividades agrícolas e industriales.

CONTEXTO REGIONAL

La cuenca alta del río Chicamocha está ubicada en la zona central del Departamento de Boyacá, comprendiendo un área aproximada de 2200 Km² situada en la alta montaña de los Andes ecuatoriales de Colombia. Los principales usos del agua del río son doméstico, industrial, agrícola y, además, actúa como receptor de vertidos industriales, agrícolas y de los efluentes de las plantas de tratamiento de aguas residuales de los municipios de Tunja y Paipa. Las áreas fuente de la cuenca aluvial del río Chicamocha contienen, mayoritariamente, rocas sedimentarias de composición silíceas cuya edad oscila entre el Cretácico y cuaternario, predominando limolitas y areniscas cuarzosas, radiolaritas y arcillas con óxidos de hierro. También se nutre de los materiales que constituyen el volcán de Paipa, un edificio volcánico explosivo erosionado formado por depósitos piroclásticos ácidos (riolitas alcalinas y traquiandesitas) de edad Plioceno-Pleistoceno. Con el fin de regular los aportes que modifican la composición de las aguas del río y puedan impedir su explotación, fueron construidos diversos embalses. El embalse de “La Playa”, en la parte alta del tramo estudiado, fue diseñado para regular vertidos de aguas residuales antrópicas y recoge aguas afectadas por el uso de fertilizantes fosfatados en tareas agrícolas, generando una zona de ribera rica en vegetación. Estas aguas presentan facies cloruradas-sulfatadas sódico-potásicas, con altas concentraciones en fosfatos y amonio, indicando su origen residual (Quevedo et al., 2018).

ASOCIACIÓN MINERAL

Los sedimentos aluviales próximos al cauce del río son arenas formadas mayoritariamente por cuarzo y caolinita. El embalse del curso alto (La Playa) modifica la dinámica fluvial propiciando el depósito de materiales de tamaño de grano menor, que desarrollan una microlaminación definida por la alternancia de bandas ricas en restos orgánicos con láminas siliciclásticas compuestas por caolinita, interestratificado mica-vermiculita dioctaédrica, esmectita aluminica, que incorpora hasta 0,4 átomos por fórmula unidad de Fe, y óxidos de Fe y Ti (Quevedo et al., 2018). En las muestras de tamaño más fino, pueden observarse algunas concentraciones de vivianita y microframboides de pirita rodeados por la laminación del sedimento. La vivianita aparece como cristales dendríticos muy finos en zonas de matriz siliciclástica porosa con clastos de hasta 20 μm . Los cristales de pirita suelen ser de tamaño inferior a 1 μm y presentan textura esquelética en tolva con huecos centrales y aristas frecuentemente suavizadas y redondeadas. Se agrupan en framboides menores de 10 μm con distribución heterogénea en el sedimento, aunque concentrados mayoritariamente en las láminas de menor tamaño próximas a concentraciones de materia orgánica.

DISCUSIÓN

El embalse de “La Playa” permitió el depósito de sedimentos arcillosos de tamaño de grano fino ricos en materia orgánica, capaces de generar condiciones anóxicas, alternando con sedimentos de mayor tamaño de grano y porosos. Estos sedimentos se encuentran sometidos a la acción de aguas de elevada salinidad enriquecidas en fosfatos y sulfatos. Dichas condiciones favorecieron el desarrollo de procesos de interacción agua-mineral. La heterogeneidad de las texturas de los sedimentos y de su composición mineralógica crea gradientes químicos y físicos que yuxtaponen condiciones oxidantes y reductoras. La vivianita y la pirita son minerales formados, a menudo, como resultado de la reducción microbiana de Fe (III). La distribución heterogénea de los framboides de pirita y de las acumulaciones de vivianita sugiere la existencia de micronichos anóxicos dentro de capas oxigenadas.

Bajo condiciones reductoras, la vivianita es el fosfato de Fe más estable, ejerciendo un control significativo de los ciclos del Fe y del P. Sin embargo, la producción de ácido sulfídrico debida a la reducción de sulfatos, propiciada por bacterias que descomponen la materia orgánica, tiende a desestabilizar su estructura, produciendo la liberación de sus componentes y la fijación del Fe a través de la formación de sulfuros capaces de consumir rápidamente el Fe disponible como óxidos en el sistema (Vuillemin et al., 2013). El pequeño tamaño de los cristales de pirita y su hábito en tolva con huecos centrales sugiere que el mecanismo de crecimiento predominante fue la nucleación bidimensional en condiciones de alta supersaturación. Las aristas redondeadas revelan un periodo final de disolución de los sulfuros cuando se pasa a condiciones de subsaturación.

CONCLUSIONES

Los resultados de este estudio apoyan la hipótesis de que los sedimentos ricos en materia orgánica que se generan en los embalses de regulación de la cuenca alta del río Chicamocha constituyen zonas importantes de actividad biogeoquímica que regulan la disponibilidad de contaminantes sensibles a las reacciones redox, tales como el P, S, Fe y sus metales pesados asociados. Por tanto, la disponibilidad de materia orgánica es un factor determinante que controla el proceso de reducción de Fe (III) y favorece la estabilidad de fases que permiten la fijación de fosfatos (vivianita) y metales pesados a través de la precipitación de sulfuros (pirita). Sin embargo, las evidencias texturales de vivianita y pirita indican que la fijación de estos elementos es metaestable, de modo que variaciones en la producción de ácido sulfídrico del sistema pueden motivar su disolución y la liberación de los contaminantes fijados.

AGRADECIMIENTOS

“Programa de Becas para la Formación de Doctores en Ciencias Básicas - AUIP - UJA – 2015”; Grupo Gestión del Recurso Hídrico (Universidad de Boyacá – COL0005477); Grupo de investigación RNM-325.

REFERENCIAS

- Azam, H.M. & Finneran, K.T. (2014): Fe(III) reduction-mediated phosphate removal as vivianite ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) in septic system wastewater. *Chemosphere*, **97**, 1-9.
- Hoving, A.L., Sander, M., Bruggeman, C., Behrends, T. (2017): Redox properties of clay-rich sediments as assessed by mediated electrochemical analysis: Separating pyrite, siderite and structural Fe in clay minerals. *Chemical Geology*, **457**, 149-161.
- Jowett, C., Solntseva, I., Wu, L., James, C., Glasauer, S. (2018): Removal of sewage phosphorus by adsorption and mineral precipitation, with recovery as a fertilizing soil amendment. *Water Science & Technology*, **77.8**, 1968.
- Quevedo, C.P., Jiménez-Millán, J., Cifuentes, G.P., Jiménez-Espinosa, R., Nieto, F. (2018): Efecto de los procesos redox en embalses de regulación sobre la asociación de minerales de la arcilla de los sedimentos aluviales del Río Chicamocha (Colombia). *Sociedad Española de Arcillas* 2018.
- Vuillemin, A., Ariztegui, D., De Coninck, A.S., Lücke A., Mayr C., Schubert C.J. (2013): Origin and significance of diagenetic concretions in sediments of Laguna Potrok Aike, southern Argentina. *J. Paleolimnol.*, **50**, 275-291.