

CONTENIDOS DE METALES PESADOS EN SUELOS CERCANOS A UN RELAVE CUPRÍFERO CHILENO

CONTENT OF HEAVY METALS IN SOILS NEAR A CHILEAN COPPER MINING TAILING

Gloria Montenegro^{1*}, Carolina Fredes¹, Enrique Mejías¹, Claudia Bonomelli², Luis Olivares¹

¹Departamento de Ciencias Vegetales. ² Departamento de Fruticultura. Facultad de Agronomía e Ingeniería Forestal Pontificia Universidad Católica de Chile Vicuña Mackenna 4860, Macul, Santiago Chile. Casilla 306, Correo 22, Santiago. C.P. 6904411 (gmonten@uc.cl) (cpfredes@uc.cl)

RESUMEN

En Chile, la contaminación por metales pesados se produce principalmente cerca de las explotaciones de la minería cuprífera en las regiones del norte y centro del país. En éstas se han encontrado suelos agrícolas contaminados por metales pesados ubicados a varios kilómetros de la fuente de contaminación. El objetivo de este estudio fue analizar los contenidos de Fe, Cu, Mn, Zn, Cr, Cd y Pb y variables químicas (pH, CE, MO y CIC) de suelos cercanos a un relave de Cu ubicado en el norte del país. La determinación de metales pesados disponibles se realizó mediante AAS, y los metales pesados totales mediante ICP-OES. Los suelos fueron agrupados en tres sectores de acuerdo a la cercanía del relave, el curso de un estero y el sentido del viento. El Cu fue el metal pesado encontrado en mayores concentraciones promedio en relación al resto de los elementos determinados. Las muestras que siguieron el curso del estero presentaron el mayor contenido promedio de Cu, con diferencias estadísticas significativas ($p \leq 0.05$) con los otros sectores. El análisis de componentes principales realizado de los contenidos de metales pesados de las 24 muestras analizadas indicó que tres componentes principales explicaron 75.7 % de la variabilidad de los datos. En el gráfico de dispersión de los dos primeros componentes se observó un grupo de suelos cercanos al eje de intercepción y cuatro suelos alejados, que presentaron los mayores contenidos de Fe (276.6 mg kg⁻¹), Cu (375.1 mg kg⁻¹), Mn (56.7 mg kg⁻¹), Zn (21.7 mg kg⁻¹), Cr (45.0 mg kg⁻¹) y Pb (129.3 mg kg⁻¹).

Palabras clave: Análisis de componentes principales y suelos contaminados, cobre, metales pesados.

INTRODUCCIÓN

La actividad minera metálica en Chile se concentra entre las Regiones Administrativas IV y VI (incluyendo a la Región Metropolitana, XIII). Dado que esta zona coincide con parte importante de la actividad agrícola, es necesario analizar

ABSTRACT

In Chile, heavy metals pollution occurs mainly near copper mines in the northern and central regions of the country. Here, agricultural soils have been found to be polluted by heavy metals several kilometers from the source. The objective of this study was to analyze the contents of Fe, Cu, Mn, Zn, Cr, Cd and Pb and chemical variables (pH, EC, OM and CEC) of soils found near copper mine tailing in the north of the country. Available heavy metals were determined using AAS, and total heavy metals were determined with ICP-OES. Soils were grouped into three sectors, according to their proximity to the tailing, the course of an estuary, and the direction of the wind. Cu was the heavy metal found in the highest average concentrations relative to the rest of the elements determined. The samples that followed the course of the estuary had the highest average contents of Cu, with significant ($p \leq 0.05$) statistical differences from the other sectors. Principal components analysis of the heavy metal contents of the 24 samples analyzed indicated that three principal components explained 75.5 % of the data variability. In the dispersion graph of the first two components, a group of soils close to the interception axis and four distant soils, which had the highest contents of Fe (276.6 mg kg⁻¹), Cu (375.1 mg kg⁻¹), Mn (56.7 mg kg⁻¹), Zn (21.7 mg kg⁻¹), Cr (45.0 mg kg⁻¹) and Pb (129.3 mg kg⁻¹), are observed.

Key words: Principal components analysis, polluted soils, copper, heavy metals.

INTRODUCTION

In Chile, metal mining is concentrated between the Administrative Regions IV and VI (which includes the Metropolitan Region XIII). Given that this zone coincides with an important agricultural area, it is necessary to analyze potentially polluted agricultural soils (Ginocchio, 2000; Ginocchio *et al.*, 2002; Ginocchio *et al.*, 2004). The northern and central zones of the country have abundant copper as well as mineral iodine and iron (López *et al.*, 2003).

Of all the mineral extracted from a copper mine, only 2 % is used; the rest is cast off as different types

* Autor responsable ♦ Author for correspondence.

Recibido: Noviembre, 2007. Aprobado: Mayo, 2009.

Publicado como ARTÍCULO en *Agrociencia* 43: 427-435. 2009.

áreas de suelos agrícolas potencialmente contaminados (Ginocchio, 2000; Ginocchio *et al.*, 2002; Ginocchio *et al.*, 2004). Las zonas norte y centro del país contienen cobre en abundancia, además de minerales de yodo y hierro (López *et al.*, 2003).

Del total de mineral extraído en una mina cuprífera, sólo 2 % corresponde al metal deseado; el resto se descarta como diferentes desechos: 50 % estéril, 44 % relaves y 4 % escorias (López *et al.*, 2003). Estos residuos eran depositados directamente en los ríos, quebradas o en el mar, lo que ocasionó efectos negativos en los ecosistemas. Actualmente estos residuos se almacenan en tranques de relave (Espinace *et al.*, 2006). Los relaves mineros constituyen residuos tóxicos compuestos por metales pesados, los cuales en muchos casos son depositados en zonas vecinas a asentamientos humanos, dañando la salud de sus pobladores (Ramos *et al.*, 2006).

López *et al.* (2003) encontraron concentraciones medias de Fe, Cu, Mn, Zn, Cr, Cd y Pb en sedimentos costeros superficiales del Pacífico chileno. Estos valores mostraron una amplia dispersión, donde los máximos coincidieron con las áreas cercanas a sitios donde hay vertimientos de relaves mineros, desembocaduras de ríos y áreas cerradas con intercambio de agua limitado y receptoras de desechos.

Si los tranques de relave constituyen una fuente de contaminación por estos metales pesados, debería existir una dispersión de elementos a suelos agrícolas cercanos, cuya magnitud dependería de la distancia a la fuente, cursos de agua e incidencia del viento. Por tanto, los objetivos del presente estudio fueron analizar los contenidos de Fe, Cu, Mn, Zn, Cr, Cd y Pb y las variables pH, CE, MO y CIC en suelos cercanos a una mina cuprífera ubicada en el norte del país, así como verificar la existencia de relaciones entre la cercanía de éstos a los depósitos de relaves y los contenidos de metales pesados determinados.

MATERIALES Y MÉTODOS

Sitio de estudio

El sitio de estudio se encuentra cercano a un relave minero cuprífero de la Mina la Cocinera, en la IV Región Administrativa de Chile (30° 35' 51.37 S; 71° 11' 43.55 O), dedicada a la flotación de cobre, oro y plata desde 1959. Los residuos de la extracción se han depositado en tres relaves en el perímetro de la industria (30° 33' 1.53 S; 71° 10' 46.57 O). Los puntos de muestreo se establecieron utilizando como referencia el tercer relave. Este recibe 60 000 Mg mensuales de material mineral de descarte y se encuentra en funcionamiento desde el 2005. La vegetación del lugar está constituida por especies nativas de Chile (*Schinus molle*, *Baccharis paniculada*, *Tagetes minuta*, *Senna* sp. y *Prosopis* sp.), plantaciones comerciales de paltos (*Persea americana* Mill) y olivos (*Olea europea* L.), cultivos

of waste: 50 % sterile, 44 % tailings and 4 % slag (López *et al.*, 2003). These residues were deposited directly in the rivers, ravines or the ocean, causing negative effects on the ecosystems. Today, these residues are stored in tailing dams (Espinace *et al.*, 2006). Mine tailings constitute the toxic residues composed of heavy metals, which in many occasions are deposited in areas neighboring human settlements and are a health hazard for the inhabitants (Ramos *et al.*, 2006).

López *et al.* (2003) found medium concentrations of Fe, Cu, Mn, Zn, Cr, Cd and Pb in the superficial coastal sediments of the Chilean Pacific. These values showed broad dispersion, where the highest values coincided with areas near sites where tailings are dumped: mouths of rivers and closed areas with limited exchange of water, and garbage dumps.

If the tailing reservoirs are a source of heavy metal pollution, there should be elements dispersed in nearby agricultural soils and their concentration would depend on distance from the source, water courses, and incidence of wind. Therefore, the objectives of the present study were to determine the contents of Fe, Cu, Mn, Zn, Cr, Cd, and Pb and the variables pH, EC, OM, and CEC in the soils near a copper mine located in the northern region of the country, as well as to verify the existence of relationships between the proximity of these to deposits of tailings and the heavy metal contents determined.

MATERIALS AND METHODS

Study site

The study site is near the tailing of the copper mine "La Cocinera" in the Administrative Region IV of Chile (30° 35' 51.37 S; 71° 11' 43.55 W), which has used the flotation process to extract copper, gold and silver since 1959. The gangue residues have been deposited in three reservoirs on the industry's perimeter (30° 33' 1.53 S; 71° 10' 46.57 W). Sampling points were established using the third dam as a reference. This dam, functioning since 2005, monthly receives 60 000 Mg of waste mineral material. The vegetation of the area comprises native species of Chile (*Schinus molle*, *Baccharis paniculada*, *Tagetes minuta*, *Senna* sp. and *Prosopis* sp.) and commercial plantations of avocado (*Persea Americana* Mill) and olive (*Olea europea* L.), as well as vegetable and forage crops. The stream "El Ingenio", an affluent of the Limarí River, runs lengthwise through the area and is used for irrigation water in the adjacent zones. The wind blows toward the northeast.

Soil samples

Soils were sampled at 24 georeferenced points (yellow balloons) selected at random and located 0.284 to 2.57 km (Figure 1) from the

hortícolas y plantas forrajeras destinadas al consumo animal. En el sentido longitudinal cursa el estero El Ingenio, afluente del Río Limarí, el cual se usa como agua de regadío para zonas adyacentes. El viento circula en dirección noreste.

Muestras de suelos

El muestreo se realizó al azar en 24 puntos georeferenciados ubicados entre 0.284 y 2.57 km (Figura 1) desde el relave (en amarillo). De acuerdo a la cercanía al relave (en rojo), el curso del estero (en azul), la incidencia del viento y el uso del suelo (en verde), los puntos de muestreo se agruparon en tres sectores (Cuadro 1). Las muestras de suelo se extrajeron con barreno a una profundidad entre 0-10 cm, y se almacenaron en bolsas de papel a una temperatura de 6 °C.

Análisis químicos

pH, CE, MO y CIC

El pH y la conductividad eléctrica (CE) se determinaron usando el método 962,19 (A.O.A.C., 2000). El porcentaje de materia orgánica (MO) se determinó usando el método de Walkley y Black y la capacidad de intercambio catiónico (CIC) por el método con acetato de amonio pH 7 (Soil Survey, 1996).

Fe, Cu, Mn y Zn disponibles

La extracción con DTPA se realizó de acuerdo con lo descrito por Araujo do Nascimento *et al.* (2006). Las muestras de suelo se

tailing. According to their proximity to the tailing (red), stream course (blue), incidence of wind, and soil use (green), the sampling points were grouped into three sectors (Table 1). Soil samples of the topsoil (0 – 10 cm) were extracted using a drill and stored in paper bags at 6 °C.

Chemical analyses

pH, EC, OM and CEC

pH and electric conductivity (EC) were determined using the 962,19 method (A.O.A.C., 2000). Percent of organic matter (OM) was determined using the Walkley and Black method and cationic exchange capacity (CEC) by the ammonium acetate pH7 method (Soil Survey, 1996).

Available Fe, Cu, Mn and Zn

Extraction with DTPA was done following Araujo do Nascimento *et al.* (2006). The soil samples were filtered and readings were taken in an atomic absorption spectrophotometer (AAS-GBC 932).

Total Cr, Cd and Pb

Two g of soil samples were weighed and mixed with 20 mL HNO₃. After heating (100 °C) for 16 h, until complete evaporation of HClO₄, samples were heated (100 °C) on a plate and left to cool at room temperature; 100 mL were gauged, filtered and measured in an inductively coupled plasma optical emission spectrophotometer (VARIAN Liberty RL Sequential ICP-OES).

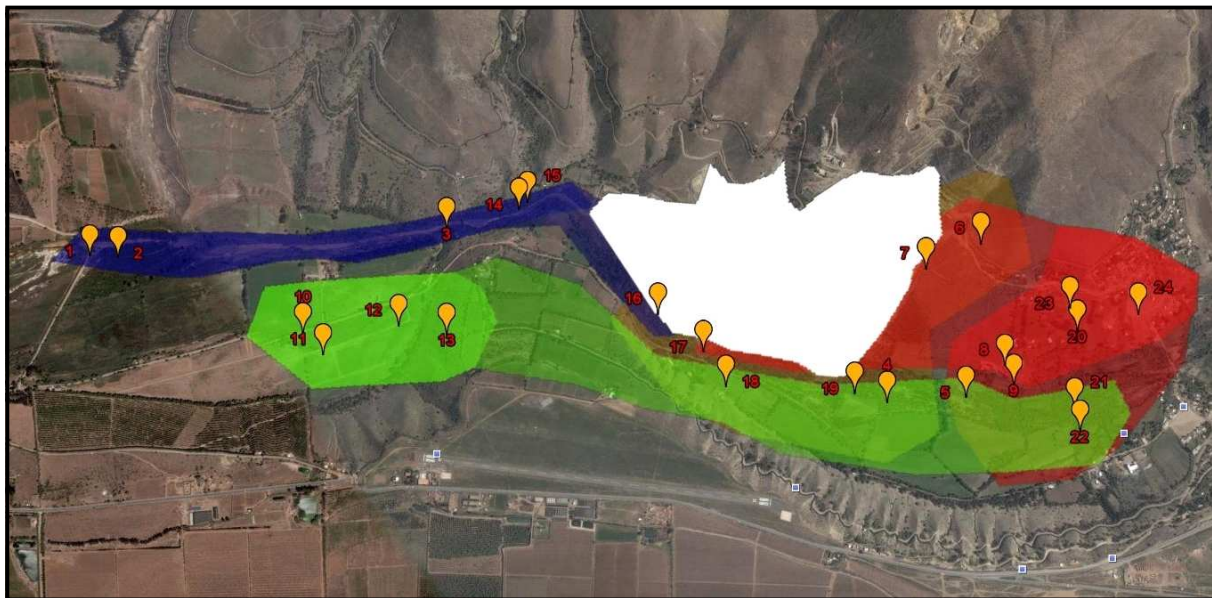


Figura 1. Localización de los puntos de muestreo de suelos cercanos a la Mina La Cocinera (los números indican las 24 muestras recolectadas).

Figure 1. Location of the sampling points of soils near the La Cocinera mine (numbers indicate the 24 samples collected).

Cuadro 1. Sectores, puntos de muestreo (PM) de suelos y distancias al relave (en km).**Table 1. Sectors, sampling points (PM) of soils and distances from tailings (in km).**

Sector	PM	Distancia (km)	
1	4	0.364	
	5	0.516	
	10	1.840	
	11	1.780	
	12	1.520	
	13	1.350	
	18	0.490	
	19	0.301	
	21	0.849	
	22	0.896	
	2	1	2.570
		2	2.470
3		1.370	
14		1.150	
15		1.130	
16		0.640	
3	6	0.475	
	7	0.284	
	8	0.573	
	9	0.634	
	17	0.508	
	20	0.780	
	23	0.746	
	24	1.070	

filtraron y se leyeron en un espectrofotómetro de absorción atómica (AAS-GBC 932).

Cr, Cd y Pb totales

Se pesaron 2 g de suelo y se adicionaron 20 mL de HNO₃, después de 16 h de calentamiento (100 °C) hasta extinción de HClO₄, se calentaron sobre una plancha (100 °C), se dejaron enfriar a temperatura ambiente, se aforaron a 100 mL, se filtraron y se midieron en un espectrofotómetro de emisión óptica con plasma inductivamente acoplado (VARIAN Liberty RL Sequential ICP-OES).

Preparación de estándares de calibración

Los estándares acuosos se prepararon con diluciones de una solución stock de Multielementos ICP® IV MERCK (concentración 1000 mg L⁻¹). Todas las soluciones se prepararon gravimétricamente. Para el control de calidad y precisión de los resultados (Riu *et al.*, 2006) se analizaron materiales de referencia de Soil Science North American (Soils 2002-102, 2002-105 y 2002-107).

Análisis de datos

Se realizó análisis de varianza de la medias (ANOVA) para determinar diferencias significativas entre los tres sectores para cada variable y se usó la prueba de Tukey ($p \leq 0.05$) para comparar las medias. Para determinar si existieron metales pesados que pudieran

Preparation of calibration standards

The aqueous standards were prepared with dilutions of a stock solution from Multielementos ICP® IV MERCK (concentration 1000 mg L⁻¹). All of the solutions were prepared gravimetrically. For quality control and precision of the results (Riu *et al.*, 2006), reference materials from Soil Science North American (Soils 2002-102, 2002-105, and 2002-107) were analyzed.

Data analysis

An analysis of variance (ANOVA) of the means for each variable was performed to determine significant differences among the three sectors, and the Tukey test ($p \leq 0.05$) was used to compare means. To determine the presence of heavy metals that could be used to establish soil groups by similarity, a principal components analysis (PCA) was performed using the concentration data of the seven elements analyzed. For both analyses, Statgraphics software for Windows 4.3 (Chen *et al.*, 2000; Yu *et al.*, 2001; Fredes and Montenegro, 2006) was used.

RESULTS AND DISCUSSION

Results of analyses

The soil chemical variables and contents of heavy metals at the 24 sampling points (PM), their averages and standard deviations by sector are shown in Tables 2 and 3. Sector 2 had the lowest averages in pH, CEC and OM, and the highest averages of EC, statistically different from the other sectors. The soil samples from sector 2 were collected on the shore of the stream, along its course (Figure 1). These samples were characterized by sandy texture and by sediment from the stream water. The content of heavy metal in the soil solution depends mainly on pH, CEC, OM and clay content (Greger, 1999); there is an inverse relationship between these variables and the bio-availability of Fe, Cu, Mn and Zn (Adriano, 2001). This relationship was demonstrated largely by the results obtained in the present study. The electric conductivity data were lower than those of saline soils (EC above 4 dS m⁻¹) common in the northern part of the country (Sierra *et al.*, 2007).

The heavy metals analyzed can be divided into two groups: essential (micronutrients or trace elements) and non-essential (with no biological function). In the first group, there are essential plant micronutrients (Fe, Cu, Mn and Zn) and trace elements essential to human health (Fe, Cu, Mn, Zn and Cr). These essential heavy metals are required in small quantities (traces) but can be toxic above a certain threshold (Schauss, 1995; Adriano, 2001). Cd and Pb belong to the second group. The presence of certain quantities of these heavy metals

establecer agrupaciones de suelos por similitudes, se realizó un análisis de componentes principales (ACP) usando los datos de concentración de los siete elementos analizados. Para ambos análisis se usó el software Statgraphics para Windows 4.3 (Chen *et al.*, 2000; Yu *et al.*, 2001; Fredes y Montenegro, 2006).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Resultados analíticos

En los Cuadros 2 y 3 se observan los resultados de las variables químicas de suelos y contenidos de metales pesados para los 24 puntos de muestreo (PM) de suelos, sus promedios y desviaciones estándar por sector. El sector 2 presentó los resultados promedios más bajos de pH, CIC y MO y los resultados promedios más altos de CE con diferencias significativas respecto a los otros dos sectores. Las muestras de suelos del sector 2 se recolectaron bordeando el estero, siguiendo su curso (Figura 1) y éstos se caracterizaron por poseer textura arenosa y material sedimentado proveniente del agua del estero. El contenido de metales pesados en la solución del suelo depende principalmente del pH, CIC, MO y contenidos de arcillas (Greger, 1999), existiendo una relación inversa entre estas variables y la biodisponibilidad de Fe, Cu, Mn y Zn (Adriano, 2001). Esta relación quedó demostrada en gran parte por los resultados obtenidos en el presente estudio. Los datos de conductividad eléctrica fueron menores a lo correspondiente a suelos salinos (CE mayor a 4 dS m⁻¹), comunes en la zona norte del país (Sierra *et al.*, 2007). Los metales pesados analizados se pueden dividir en dos grupos: esenciales (micronutrientes o elementos traza) y no esenciales (sin función biológica). Dentro del primer grupo, existen micronutrientes esenciales para plantas (Fe, Cu, Mn y Zn) y elementos traza esenciales para la salud humana (Fe, Cu, Mn, Zn y Cr). Estos metales pesados esenciales son requeridos en cantidades pequeñas (traza); por lo que sobre cierto umbral pueden ser tóxicos (Schauss, 1995; Adriano, 2001). Al segundo grupo pertenecen el Cd y Pb. La presencia de estos metales pesados en determinadas cantidades en seres vivos lleva aparejadas disfunciones en el funcionamiento del organismo, son altamente tóxicos, y se acumulan en organismos vivos (Adriano, 2001).

El Cu mostró la mayor concentración (5.5 a 375.1 mg kg⁻¹) en las muestras de suelos, comparado con los demás micronutrientes. De acuerdo con las Directivas de Kelley (Acevedo, 2005), algunas muestras de suelos están dentro de la categoría de contaminación (200-500 mg kg⁻¹). Sin embargo, los intervalos determinados para Fe (4.3-276.6 mg kg⁻¹), Mn (2.4-56.7 mg kg⁻¹), Zn (0.5-21.7 mg kg⁻¹) y Cr (0.4-

Cuadro 2. Variables químicas de suelos cercanos al relave.
Table 2. Chemical variables of soils near mine tailings.

Sector	PM	pH (dS m ⁻¹)	CE	MO (%)	CIC (cmol _c kg ⁻¹)	
1	4	8.0	0.2	1.9	13.5	
	5	7.7	0.3	2.2	24.5	
	10	7.9	1.7	1.6	13.1	
	11	4.5	0.9	1.8	18.8	
	12	3.4	1.6	1.0	10.3	
	13	7.1	0.5	2.3	11.9	
	18	8.0	0.1	1.9	17.2	
	19	7.6	0.3	2.2	15.7	
	21	7.7	1.1	2.5	11.3	
	22	6.6	0.3	2.0	26.2	
	$\bar{x} \pm SD$	6.8±1.6a	0.7+0.5a	1.9±0.4a	16.3±5.5a	
	2	1	4.5	0.9	0.3	3.8
2		3.4	1.6	0.7	6.3	
3		7.1	0.5	2.3	11.9	
14		5.7	0.8	1.5	10.6	
15		3.8	2.2	1.2	10.1	
16		4.4	1.9	0.5	7.4	
$\bar{x} \pm SD$		4.8±1.4b	1.3±0.7b	1.1+0.8b	8.4±3.0b	
6		7.5	0.3	1.8	12.9	
3	7	8.0	0.1	0.9	17.2	
	8	7.6	0.3	2.2	15.7	
	9	7.5	0.2	3.7	24.4	
	17	7.7	1.1	2.5	11.3	
	20	6.6	0.3	2.0	26.2	
	23	7.9	0.4	2.2	17.7	
	24	6.8	0.2	0.9	21.1	
	$\bar{x} \pm SD$	7.4±0.5a	0.4±0.3a	2.0±0.9a	18.3±5.3a	

Letras distintas en cada variable indican diferencias significativas entre sectores (p≤0.05).

in living beings leads to disorders in the functioning of the organism; they are highly toxic and accumulate in living organisms (Adriano, 2001).

Of the micronutrients determined in the soil samples, the concentration of Cu was the highest (5.5 to 375.1 mg kg⁻¹). According to the Kelley Directives (Acevedo, 2005), some soil samples are within the category of polluted (200-500 mg kg⁻¹). However, the intervals determined for Fe (4.3-276.6 mg kg⁻¹), Mn (2.4-56.7 mg kg⁻¹), Zn (0.5-21.7 mg kg⁻¹) and Cr (0.4-6.6 mg kg⁻¹) would be found within the typical values for unpolluted soils, according to Kelley Directives.

Sector 2 had higher average contents of Fe, Cu, Zn and Cd than the other two sectors, although this sector included samples that were among the farthest from the tailing. As mentioned before, these soils had sediments from the stream with high contents of heavy metals. Heavy metal determinations in the stream El Ingenio (data not published in this paper) indicated an increase in concentrations down river from the copper extraction operation. Thus, differences between concentrations above and below the mine tailing were the following: Fe 34.6 and 328.2 %, Cu, 2.4 and 63.0 mg kg⁻¹; Zn, 15.3 and 144.7 mg kg⁻¹; and Cd, 0.5 and 0.9 mg kg⁻¹.

Cuadro 3. Metales pesados de suelos cercanos al relave.
Table 3. Heavy metals in soils near mine tailings.

Sector	PM	Fe-DTPA	Cu-DTPA	Mn-DTPA	Zn-DTPA	Cr-Total	Cd-Total	Pb-Total	
mg kg ⁻¹									
1	4	9.6	36.0	11.1	3.2	11.4	1.3	8.5	
	5	32.4	29.4	6.1	0.9	6.4	0.4	3.4	
	10	72.6	78.0	27.5	1.6	9.5	1.0	5.6	
	11	4.5	8.5	7.4	1.0	8.9	1.0	5.6	
	12	5.1	6.9	22.6	1.0	6.8	0.9	7.5	
	13	7.5	5.5	33.7	0.5	8.4	0.9	8.4	
	18	4.4	15.7	9.8	0.5	9.9	1.1	5.5	
	19	19.1	28.1	12.3	2.4	13.2	1.4	8.1	
	21	16.2	34.5	20.0	2.8	8.2	1.0	4.6	
	22	4.3	16.4	6.4	0.8	11.5	1.2	5.7	
	$\bar{x} \pm SD$	17.6±21.3a	25.9±21.5a	15.7±9.7a	1.5±1.0a	9.4±2.1a	1.0±0.3a	6.3±1.7a	
2	1	4.3	16.4	6.4	0.8	11.5	1.2	5.7	
	2	276.6	66.9	56.7	10.0	11.2	1.5	1.9	
	3	43.8	67.8	23.0	9.2	10.0	1.6	4.5	
	14	18.9	108.3	20.1	8.4	10.3	1.4	4.8	
	15	130.2	222.9	8.8	21.7	9.9	1.3	5.2	
	16	7.7	80.3	4.2	4.8	5.2	6.6	5.6	
		$\bar{x} \pm SD$	96.1±100.3b	120.1±64.5b	19.2±20.2a	9.3±6.8b	9.0±2.3a	2.3±2.1a	4.1±1.4a
3	6	7.9	375.1	10.8	5.5	8.8	1.1	38.2	
	7	4.3	121.9	4.6	6.0	45.0	2.3	129.3	
	8	8.0	97.4	20.7	4.7	15.9	1.4	26.1	
	9	36.2	68.6	47.4	2.4	9.3	1.0	8.6	
	17	6.0	40.9	6.3	1.4	5.7	0.9	5.9	
	20	10.8	68.5	25.0	2.4	16.0	1.4	19.2	
	23	11.4	88.6	29.7	4.0	14.4	1.3	31.6	
	24	9.5	35.2	32.0	4.9	14.1	1.2	12.9	
		$\bar{x} \pm SD$	11.7±10.2a	112.0±110.1ab	22.1±14.6a	3.9±1.7a	16.1±12.2a	1.3±0.5a	34.0±40.1a

Letras distintas indican diferencias significativas entre sectores ($p \leq 0.05$).

6.6 mg kg⁻¹) se encontrarían dentro de valores típicos para suelos no contaminados, según las Directivas de Kelly.

El sector 2 presentó mayores contenidos promedios de Fe, Cu, Zn y Cd que los otros dos sectores, aunque en este sector estaban algunas de las muestras más alejadas del relave. Como se mencionó, en estos suelos hubo sedimentos del estero que presentarían contenidos altos de estos metales pesados. Determinaciones de metales pesados en el estero El Ingenio (datos no publicados de este mismo estudio) indicaron un incremento en las concentraciones de éstos en aguas bajo la actividad de extracción de Cu. Es así como se describieron diferencias aguas arriba del relave en relación a aguas debajo para Fe de 34.6 a 328.2 %, Cu de 2.4 a 63.0, Zn de 15.3 a 144.7 y de Cd de 0.5 a 0.9 mg kg⁻¹.

Al comparar entre sectores, los contenidos promedios de Cu, Mn, Zn, Cr, Cd y Pb fueron mayores en el sector 3 que en el sector 1. Esto se podría explicar por la mayor exposición del sector 3 a la incidencia del viento en el sentido noreste y porque estos metales pesados serían dispersados por el viento (Machado *et al.*, 2008). El sector 3 no presentaría contenidos de Fe

Comparisons among the sectors revealed that the average contents of Cu, Mn, Zn, Cr, Cd and Pb were higher in sector 3 than in sector 1. This could be explained by the greater exposure of sector to 3 to winds blowing toward the northeast, since these heavy metals would be dispersed by wind (Machado *et al.*, 2008). Sector 3 would not have higher contents of Fe than sector 1 because this metal is found deposited in sediments, limiting its airborne dispersal.

The interval for Cd (0.4-6.6 mg kg⁻¹) obtained in our study was lower than that described by Sparks (2003), who indicated reference values for soils between 0 and 35 mg kg⁻¹. However, the interval for Pb (1.9-129.3 mg kg⁻¹) was higher than that described by the same author (19-35 mg kg⁻¹). The Cd and Pb results were lower than those reported for an area near mines (Puga *et al.*, 2006).

Principal components analysis (PCA)

PCA resulted in a reduced number of linear combinations of the seven elements analyzed that would explain the greater variability in the obtained data. In

más elevados que el sector 1 ya que este metal pesado se encuentra depositado en sedimentos, lo que limitaría su dispersión aérea.

El intervalo para Cd ($0.4\text{-}6.6\text{ mg kg}^{-1}$) obtenido en este estudio fue inferior al descrito por Sparks (2003), quien indicó valores de referencia para suelos entre $0\text{ y }35\text{ mg kg}^{-1}$. Sin embargo, el intervalo para Pb ($1.9\text{-}129.3\text{ mg kg}^{-1}$) fue superior al descrito por el mismo autor ($19\text{-}35\text{ mg kg}^{-1}$). Los resultados de Cd y Pb fueron inferiores a los reportados para una área de estudio cercana a una industria minera (Puga *et al.*, 2006).

Análisis de componentes principales (ACP)

El ACP permitió obtener un número reducido de combinaciones lineales de los siete elementos analizados que explicasen la mayor variabilidad en los datos obtenidos. En este caso se extrajeron tres componentes principales (CP) porque tuvieron eigenvalores promedio mayores o iguales que 1.0 (Figura 2). En conjunto, estos tres componentes explicaron 75.7 % de la variabilidad en los datos originales (31, 27, 17.7 %).

La distribución a lo largo del componente 1 (CP1) sería principalmente dependiente de la concentración de Pb (Figura 3a), mientras que la distribución a lo largo del componente 2 (CP2) sería principalmente dependiente de las concentraciones de Fe y Zn (Figura 3a). El componente 3 sería principalmente dependiente de la concentración de Mn. Con el CP1 y CP2 se construyó el diagrama de dispersión (Figura 3b), que explicó en conjunto 58 % de la variabilidad en los datos originales.

En la Figura 3b se muestra un grupo principal de suelos cercanos al eje de intersección de ambos componentes. A lo largo de CP1 se observa la muestra de suelo 7 que presentó los mayores contenidos de Pb y Cr ($129.3\text{ y }45.0\text{ mg kg}^{-1}$), y esta muestra fue la más cercana al relave. El suelo 6 presentó el mayor contenido de Cu (375.1 mg kg^{-1}) y fue la tercera muestra más cercana al relave. Ambos suelos provinieron del sector 3.

A lo largo del CP2 se observa la muestra de suelo 15 que presentó el mayor contenido de Zn (21.7 mg kg^{-1}) y un contenido de Cu de 222.9 mg kg^{-1} . El suelo 2 presentó los mayores contenidos de Fe y Mn ($276.6\text{ y }56.7\text{ mg kg}^{-1}$). Ambos suelos provinieron del sector 2.

El ACP no definió agrupaciones claras de contenidos de metales pesados, pero sí destacó cuatro muestras de suelos (alejadas del eje de intersección de CP1 y CP2) que presentaron los mayores contenidos de Fe (276.6 mg kg^{-1}), Cu (375.1 mg kg^{-1}), Mn (56.7 mg kg^{-1}), Zn (21.7 mg kg^{-1}), Cr (45.0 mg kg^{-1}) y Pb (129.3 mg kg^{-1}).

this case three principal components (PC) were extracted because they had average eigenvalues greater or equal to 1.0 (Figure 2). Together, these three components explained 75.7 % of the variability of the original data (31, 27, and 17.7 %).

Distribution along component 1 (PC1) would be dependent principally on Pb concentration (Figure 3a), while distribution along component 2 (PC2) would be dependent principally on Fe and Zn concentrations (Figure 3a). Component 3 would depend mainly on Mn concentration. With PC1 and PC2, the dispersion diagram (Figure 3b) was constructed; these two PC

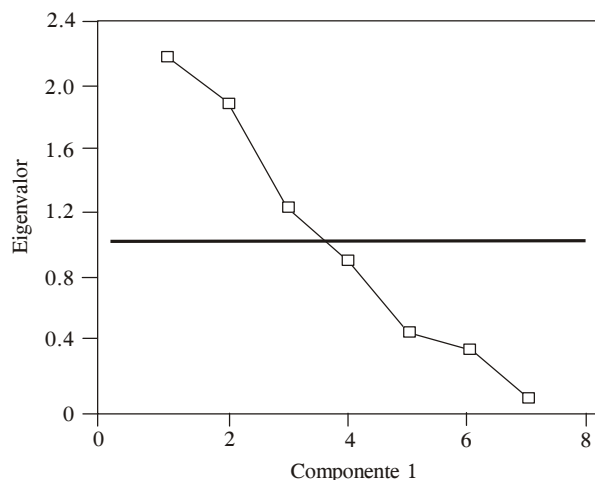


Figura 2. Gráfica de sedimentación del análisis de componentes principales.

Figure 2. Sedimentation graph of the principal components analysis.

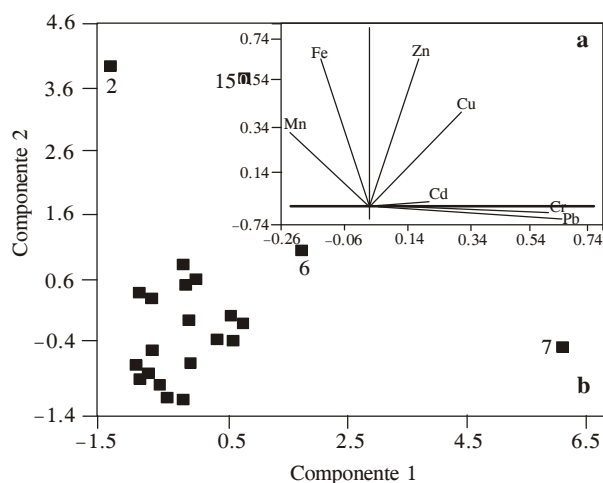


Figura 3. Gráfica de pesos de componentes CP1-CP2 (a) y diagrama de dispersión CP1-CP2 (b) para los 24 suelos analizados.

Figure 3. Graph of weights of PC1 and PC2 (a) and dispersion diagram PC1-PC2 (b) for the 24 soil samples analyzed.

CONCLUSIONES

El Cu fue el metal pesado con mayor concentración en las 24 muestras de suelo cercanas al relave de la Mina La Cocinera, donde los puntos de muestreo cercanos al estero y a la fuente de contaminación presentaron los contenidos promedios más elevados (120.1 y 112.0 mg kg⁻¹).

La magnitud de la contaminación por metales pesados a los suelos cercanos al relave minero en este estudio, dependería del tipo de elemento químico y su capacidad de dispersarse por el viento (Cu, Mn, Zn, Cr, Cd y Pb) o depositarse en el suelo (Fe), así como de la cercanía del suelo al relave y a un estero.

AGRADECIMIENTOS

Al proyecto FONDECYT 1060535.

LITERATURA CITADA

- Acevedo, E., M. Carrasco, O. León, P. Silva, G. Castillo, I. Ahumada, G. Borie, y S. González. 2005. Informe de criterios de calidad de suelo agrícola. Servicio Agrícola y Ganadero, Chile. 205 p.
- Adriano, D. C. 2001. Trace Elements in Terrestrial Environments. Biogeochemistry, Bioavailability and Risk of Metals. Second Edition. Springer-Verlag, New York. 867 p.
- AOAC Official Methods of Analysis. 2000. Plants. *In*: Horwitz, W. (ed). Maryland Official Methods of Analysis of AOAC International. USA. AOAC. pp: 4-5.
- Araujo do Nascimento C, A. De Oliveira, M. Ribeiro, and E. Chaves de Melo. 2006. Distribution and availability of zinc and copper in benchmark soils of Pernambuco State, Brazil. *Comm. In Soil Sci. Plant Analysis* 37(1): 109-125.
- Chen, C. Y. R. S. Stemberger, B. Klaue, J. D. Blum, P. C. Pickhardt, and C. L. Folt. 2000. Accumulation of heavy metals in food web components across a gradient of lakes. *Limnology and Oceanography* 45(7): 1525-1536.
- Espinace, R., J. Palma, P. Valenzuela, I. Jaramillo, A. Miranda, R. Salinas, y J. Bialostoki. 2006. Evaluación del efecto eólico en tranques de relave. *In*: XVIII Congreso Argentino de Mecánica de Suelos e Ingeniería Geotécnica (CAMSIG). Universidad Nacional de San Juan, Facultades de Ingeniería y de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales. San Juan, Argentina. pp: 25.
- Fredes, C., and G. Montenegro. 2006. Heavy metals and other trace elements contents in Chilean honey. *Ciencia e Investigación Agraria* 33(1): 48-55.
- Ginocchio, R. 2000. Effects of a copper smelter on a grassland community in the Puchuncavi Valley, Chile. *Chemosphere* 41(1-2): 15-23.
- Ginocchio, R., P. Rodriguez, R. Badilla-Ohlbaum, H. Allen, and G. Lagos. 2002. Effect of soil copper content and pH on copper uptake of selected vegetables grown under controlled conditions. *Environ. Toxicol. Chem.* 21(8): 1736-1744.
- Ginocchio, R., G. Carvallo, I. Toro, E. Bustamante, Y. Silva, and N. Sepúlveda. 2004. Micro-spatial variation of soil metal pollution and plant recruitment near a copper smelter in Central Chile. *Environ. Poll.* 127(3): 343-352.
- Greger, M. 1999. Metals availability and bioconcentration in plants. *In*: Prasad, M., and J. Hagemeyer (eds). *Heavy Metals Stress in Plants*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, Germany. pp: 1-27.

together explained 58% of the variability in de original data.

A major group of soils near the interception of the axes of the two components is shown in Figure 3b. Along PC1 is seen soil sample 7, which had the highest contents of Pb and Cr (129.3 and 45.0 mg kg⁻¹). This was the sample closest to the tailings. Soil sample 6 had the highest content of Cu (375.1 mg kg⁻¹) and was the third closest to the tailings. Both soils are from sector 3.

Along PC2 is soil sample 15, which had the highest Zn content (21.7 mg kg⁻¹) and a Cu content of 222.9 mg kg⁻¹. Soil sample 2 had the highest contents of Fe and Mn (276.6 and 56.7 mg kg⁻¹). Both soil samples were from sector 2.

PCA did not clearly define groupings of heavy metal content, but it did highlight four soil samples (farther from the interception axis of PC1 and PC2) that had the highest contents of Fe (276.6 mg kg⁻¹), Cu (375.1 mg kg⁻¹), Mn (56.7 mg kg⁻¹), Zn (21.7 mg kg⁻¹), Cr (45.0 mg kg⁻¹), and Pb (129.3 mg kg⁻¹).

CONCLUSIONS

Cu was the heavy metal with the highest concentration in the 24 samples taken of soils near the tailing of the La Cocinera mine, and the sampling points near the estuary and the source of pollution showed the highest average contents (120.1 and 112.0 mg kg⁻¹).

The magnitude of heavy metal pollution of the soils near the mine tailing in this study would depend on the type of chemical element and the possibility of its dispersion by wind (Cu, Mn, Zn, Cr, Cd and Pb) or of its being deposited in the soil (Fe), as well as the soil's proximity to the mine tailing and an estuary.

End of the English version—



- López P., S. Ainzúa, C. Zolezzi, y P. Vasconi. 2003. La Minería y su Pasivo Ambiental. Publicaciones Fundación Terram. Serie Análisis de Políticas Públicas N° 24, Diciembre 2003. 30 p.
- Machado, A., N. García C. García, L. Acosta, A. Córdova, M. Linares, D. Giraldoth, y H. Velásquez. 2008. Contaminación por metales (Pb, Zn, Ni y Cr) en aire, sedimentos viales y suelo en una zona de alto tránsito vehicular. *Rev. Int. Contaminación Ambiental* 24(4): 171-182.
- Puga, S., Sosa, M., Lebgue, T., Quintana, C., y A. Campos. 2006. Contaminación por metales pesados en suelo provocada por la industria minera. *Ecol. Aplicada* 5(1,2): 149-155.
- Ramos, W., C. Galarza, y A. De Amat. 2006. Queratosis arsenical en pobladores expuestos a relaves mineros en altura en San Mateo de Huanchor: ¿sinergismo entre arsenicismo y daño actínico crónico? *Dermatología Peruana* 16(1): 41-45.
- Riu, J., R. Boqué M., A. Maroto, J. Laso, y F. X. Rius. 2006. Calibración de equipos de medida. *Cerveza y Malta* 169: 47-56.

- Schauss, A. 1995. (White paper) Minerals, Trace Elements and Human Health. Life Science Press, Tacoma, Washington. pp: 2-23.
- Sierra B, C., M, A. Lancelloti, y I. Vidal P. 2007. Azufre elemental como corrector del pH y la fertilidad de algunos suelos de la III y IV Región de Chile. *Agric. Téc.* 67(2): 173-181.
- Soil Survey. 1996. Laboratory Methods Manual. U. S. Department of Agriculture, Soil Conservation Service. Washington D.C., USA. 693 p.
- Sparks, D. L. 2003. Environmental Soil Chemistry. Academic Press, USA. 352 p.
- Yu, K. C., L. J. Tsai, S. H. Chen, D. J Chang, and S. T Ho. 2001. Multivariate correlations of geochemical binding phases of heavy metals in contaminated river sediment. *J. Environ. Sci, Health A36(1)*: 1-16.