

La mineralogía del suelo como indicador para el análisis de riesgos en zonas críticas mineras abandonadas

Carmen Pérez Sirvent (1*), María José Martínez Sánchez (1), Salvadora Martínez López (1), Lucía Belén Martínez Martínez (1), María Luz García Lorenzo (2), Manuel Hernández Córdoba (3)

(1) Departamento de Química Agrícola, Geología y Edafología. Universidad de Murcia. 3100. Murcia (España).

(2) Departamento de Mineralogía y Petrología. Universidad Complutense de Madrid, 28040, Madrid (España).

(3) Departamento de Química Analítica. Universidad de Murcia. 3100. Murcia (España)

* corresponding author: melita@um.es

Palabras Clave: Bioaccesibilidad, Análisis de riesgos, Zona crítica minera **Key Words:** Bioaccessibility, Risk analysis, Mining Critical Zone.

INTRODUCCIÓN

Aquellas partes de la corteza terrestre que están en equilibrio inestable con el medioambiente se consideran zonas críticas. Son zonas críticas de elevado interés las zonas que han soportado actividades mineras y las áreas de influencia de las mismas. Por eso, es importante delimitar su perímetro, evaluar los riesgos presentes y futuros, proponer planes de restauración y programas de monitorización que permitan una gestión del riesgo sostenible. Los materiales de estas zonas son anomalías geogénicas de elementos traza potencialmente tóxicos (EPTs) como As, Zn, Cu, Cd, Pb, que son considerados de gran preocupación e importancia ambiental

Los indicadores que se proponen de forma genérica para estas zonas críticas son geoquímicos, estructurales, biológicos y sociopolíticos y afectan de diferente manera según la geozona evaluada siendo necesario realizar una adaptación al área de estudio (WRI, 2003).

En este trabajo se propone integrar la mineralogía del suelo obtenida partir de la fracción menor de 2 mm como indicador en el análisis de riesgos para la salud y para los ecosistemas en zonas críticas mineras abandonadas.

MATERIAL Y MÉTODOS

Los materiales seleccionados proceden de las actividades mineras de la Sierra Minera de Cartagena-La Unión, balsas de estériles y escombreras de desmonte, mezclados a veces con residuos de fundición de las menas metálicas y de tostación de piritas para la obtención de almagres, en general, de naturaleza muy variada y granulometría heterogénea. Constituyen una mezcla de materiales en la que se distinguen restos del tratamiento mecánico y metalúrgico de las menas

beneficiadas, constituidos por roca encajante no alterada, roca encajante alterada, mineralización primaria (sulfuros metálicos), mineralización secundaria (alteración hidrotermal) y productos de alteración supergénica de los sulfuros. Constituyen un total de 180 muestras.

Las muestras de suelo y sedimento, una vez tamizadas (<2mm) y homogeneizadas, se analizaron determinando pH, CE, granulometría, y EPTs, valores totales mediante digestión con microondas y espectrometría de absorción atómica (con atomización en llama y/u horno de grafito) y fluorescencia atómica (As) y elutriados en relación 1:2 (suelo:agua). También se realizaron tests de bioaccesibilidad oral (Ruby et al., 1999), y otros ensayos para evaluar ecotoxicidad (Perez Sirvent et al., 2017). El análisis mineralógico se realizó mediante difracción de Rayos X con un difractómetro PW3040 Philips. Los difractogramas fueron interpretados con el programa X-powder, utilizando la base de datos PDF2 (Martín, 2004). Para el análisis estadístico se usó el software de IBM, SPSS, V 20.0.

RESULTADOS Y DISCUSION

Tabla 1. Resumen estadístico de los resultados del análisis mineralógico semicuantitativo obtenido por DRX.

	S.sol	Filos	O-H	Py	Jrs	Sd	Cal-Dol
Desv Estand	5,62	18,8	10,1	5,53	19,27	16,8	12,28
Máximo	60	78	47	29	92	71	46
Percentil ₅₀	n.d	42	7	2	n.d	7	4
Percentil ₇₅	n.d	57	17	6	16	29	22
Percentil ₉₈	14	72	38	20	68	55	37

La tabla 1 resume los valores estadísticos (máximo, desviación estándar y diferentes percentiles) obtenidos del análisis mineralógico. La primera columna se refiere a los sulfatos polihidratados que suelen aparecer formando

eflorescencias (Perez Sirvent et al., 2016) y la columna de O-H agrupa los óxidos de Fe y los oxihidróxidos goethita, akaganeita, ferrihidrita, entre otros. Los filosilicatos están representados por clorita, micas, illita y greenalita. Pirita, hidroxisulfatos (jarosita), siderita, calcita y dolomita son otros minerales frecuentes en estos materiales (Pérez Sirvent et al., 2017). No se incluyen otros minerales como el cuarzo por no presentar una reactividad específica en estos ambientes. Las muestras de balsas de estériles se caracterizan por tener una granulometría muy fina, pH bajo (<4) y contenidos altos en jarosita, oxihidroxidos y greenalita. Cuando se produce una granoselección, en el caso de antiguos vertidos al mar (Bahía de Portman, El Gorguel, etc.) la textura es mas gruesa, el pH es neutro y los minerales más característicos son siderita, filosilicatos y pirita. Ambos tipos de materiales tiene unos contenidos totales similares de EPTs (8000-14000 mg/Kg de Pb; 10000-20000 mg/Kg de Zn; 300-1500 mg/Kg de As) y unos % de bioaccesibilidad de 10-80% para Pb, 60-90% para Zn y de 1-15% para As.

Los materiales calizos se asocian a zonas de desmonte, zonas de inundación de ramblas, zonas de influencia, etc. Las concentraciones de los ETPs son mas bajas con valores medios de 300 mg/Kg de Pb; 350 mg/Kg de Zn y 70 mg/Kg de As.

La tabla 2 pretende sintetizar los principales procesos que tienen lugar en condiciones supergénicas en dos rangos de pH, indicando de forma esquemática los principales productos de alteración. La bioaccesibilidad fue estimada a partir de los datos obtenidos en los ensayos ecotoxicológicos, valores de elutriados y test de bioaccesibilidad oral, obteniendo las correspondientes correlaciones con la composición mineralógica.

A partir de estos datos se puede elaborar un indicador que determine la peligrosidad de la fuente contaminante en función de su comportamiento geoquímico, permitiendo realizar una estimación de riesgos más

exacta y realista que la que se obtendría utilizando valores de concentración totales de EPTs.

Para ello es preciso obtener unos factores de regresión entre los valores bioaccesibles de los EPTs a considerar y la composición mineralógica, realizando una media ponderada que expresara el valor del indicador mineralología.

REFERENCIAS

- Martín, D. (2004): Qualitative, quantitative and microtextural powder X-ray diffraction analysis. Disponible en: <http://www.xpowder.com/>. (Consultado en junio de 2016).
- Martínez Sánchez, M.J. & Pérez Sirvent, C. (2007): Niveles de fondo y niveles genéricos de referencia de metales pesados en suelos de la Región de Murcia. Universidad de Murcia y CARM. Murcia. 306 pp.
- Pérez-Sirvent, C., Hernández-Pérez, C., Martínez-Sánchez, M.J., García-Lorenzo, M.L. Bech, J. (2016): Geochemical characterisation of surface waters, topsoils and efflorescences in a historic metal-mining area in Spain. *J. Soils Sediments* **16**, 1238-1252.
- Pérez Sirvent, C., Martínez Sánchez, M. J., García Lorenzo, M.L., Martínez López S., Hernández Pérez C., Martínez Martínez L.B., Molina Ruiz, J., Bech Borrás J.(2017): Proposals for the remediation of soils affected by mining activities in southeast Spain.. in: "Assessment, restoration and reclamation of mining influenced soils". J. Bech, C- Bini and M. Pashkevich, ed. Academic Press. 978-0-12-809588-1, 297-328
- Ruby, M. V., Schoof, et al. (1999): Advances in Evaluating the Oral Bioavailability of Inorganics in Soil for Use in Human Health Risk Assessment. *Environ. Sci. Technol.* **33**: 3697-3705.
- World Resources Institute. (2003): Mining and critical ecosystems: Mapping the risks. ISBN 1-56973-554-9, 65p.

Tabla 2. Grupos minerales presentes, productos de alteración y bioaccesibilidad

Mineral	pH	Especies metales	Productos alteración	Bioaccesibilidad
Silicatos	Ácido	Fe(II), Fe(III), Al, AsO ₄ H ₃ , Cd, Zn, Pb, Cu, Ca, K	SiO ₂ .x H ₂ O, Fe(OH) ₃ , caolinita, greenalita.	Muy baja
	Básico	Fe(OH) ₃ , AsO ₄ , Al(OH) ₃ , X(OH) ₂ , XCO ₃ . X= Cd, Zn, Pb	SiO ₂ .x H ₂ O, Fe(OH) ₃ , minerales de la arcilla, calcita, yeso	Muy baja
Sulfuros	Ácido	Fe(II) , Fe(III) , AsO ₄ H ₃ , Cd, Zn, Pb, Cu, H ₂ SO ₄ .	X CO ₃ , XSO ₄ , XSO ₄ .nH ₂ O, copiapitas - halotrichitas, jarosita, Fe(OH) ₃	Baja
	Básico	SO ₄ , Fe(OH) ₃ , AsO ₄ , X(OH) ₂ , XCO ₃ .	XCO ₃ , yeso, ferrihidrita, goetita, akaganeita.	Media
Carbonatos	Ácido	Fe(II) , Fe(III) , AsO ₄ H ₃ , Cd, Zn, Pb,	ferrihidrita, goethita, akaganeita	Alta
	Básico	No reaccionan		Alta
Oxihidrox	Ácido	Fe(II) , Fe(III) , AsO ₄ H ₃ , Cd, Zn, Pb,	ferrihidrita, goethita, akaganeita	Bajo
	Básico	Carbonatos		Bajo
Magnetita Hematites	Acido	Fe(II) , Fe(III) , AsO ₄ H ₃ , Cd, Zn, Pb, Cu	ferrihidrita, goethita, akaganeita	Bajo
	Básico	No reaccionan		Muy bajo
Sulfatos hidratados	Ácido	Fe(II) , Fe(III) , Cd, Zn, Pb, Cu	XCO ₃ . X= Cd, Zn, Pb, Cu, calcita, yeso, ferrihidrita, goethita, akaganeita	Muy alta
	Básico	SO ₄ , Fe(OH) ₃ , X(OH) ₂ , XCO ₃ . X= Cd, Zn, Pb, Cu.	XCO ₃ . X= Cd, Zn, Pb, Cu, calcita, yeso, ferrihidrita, goetita, akaganeita	Muy alta
Sulfatos anhidros	Ácido	No reaccionan		Bajo
	Básico	No reaccionan		Bajo
Jarositas	Ácido	Solo en jarositas de reciente formación y mal cristalizadas		Bajo
	Básico	Oxihidróxidos de Fe y carbonatos		Bajo