

Enriquecimiento de arsénico en niveles limosos de la Cuenca del Duero

A. Fernández Fernández¹, S.M. Timón-Sánchez² y E. Giménez-Forcada³

1 Dpto. de Geología, Facultad de Ciencias, Universidad de Salamanca 37008 Salamanca; aff@usal.es

2 Dpto. Investigación en Recursos Geológicos. Instituto Geológico y Minero de España, Unidad de Salamanca. 37001 Salamanca. s.timon@igme.es

3 Dpto. Investigación en Recursos Geológicos. Instituto Geológico y Minero de España, Unidad de Salamanca. 37001 Salamanca. e.gimenez@igme.es

Resumen: El estudio mineralógico y geoquímico de once muestras tomadas en diferentes niveles de un sondeo, de 500 m de profundidad, en sedimentos neógenos del sector sur de la Cuenca del Duero, ha permitido establecer que dichos sedimentos están constituidos fundamentalmente por porcentajes variables de cuarzo, feldespato potásico, plagioclasa y filosilicatos (illita, caolinita y esmectita). Los niveles más limosos y/o arcillosos y con mayores porcentajes en filosilicatos presentan contenidos en As más elevados, siendo estos contenidos localmente anómalos en los niveles más limosos. El As se encuentra asociado a diferentes minerales: filosilicatos, óxidos de Fe y/o Ti y de Mn y, de forma ocasional, sulfuros.

Palabras clave: arsénico, niveles limosos, mineralogía, geoquímica, Cuenca del Duero

Abstract: *A mineralogical and geochemical research work was carried out on eleven samples collected from a borehole 500 m deep performed in the neogene sediments of the southern sector of the Duero Basin. This study has allowed to establish these sediments contain variable amounts of quartz, K-feldspar, plagioclase and phyllosilicates (illite, kaolinite and smectite). Silt- and/or clay-rich beds, with higher percentages of phyllosilicates, show the highest levels of As. These silty beds locally contain anomalous concentrations of As. As is mainly associated with phyllosilicates, Fe and/or Ti and Mn oxides, and sometimes with sulphides.*

Key words: *arsenic, silt-rich beds, mineralogy, geochemistry, Duero Basin*

INTRODUCCIÓN

Los altos niveles de arsénico detectados en las aguas subterráneas en la Cuenca del Duero y sus implicaciones en la salud, ha dado lugar a numerosas investigaciones geológicas, siendo una de ellas la caracterización geológica y geoquímica de los sedimentos neógenos de la Depresión del Duero enriquecidos en As, dado que entre los ambientes geológicos en los que se da la contaminación natural de aguas subterráneas por arsénico están las cuencas aluviales terciarias y cuaternarias, junto con los procesos geotermales y los depósitos minerales, a lo que se pueden sumar causas antropogénicas (Boyle et al, 1998; Smedley y Kinniburgh, 2002).

La Cuenca del Duero ocupa la parte central de Castilla y León y está constituida por el relleno de materiales terciarios y cuaternarios. Estudios previos realizados en la zona central de esta depresión (e.g. Sahún *et al.*, 2004), en los que se han levantado diferentes series estratigráficas y se han realizado algunos sondeos hacia el sector norte, reflejan una coincidencia entre las mayores concentraciones de As de las aguas subterráneas y en los

sedimentos encajantes, lo que sugiere que estos sedimentos podrían funcionar como una fuente del As.

En este contexto, se planteó la realización de un estudio geológico, mineralógico y geoquímico detallado de los sedimentos de un nuevo sondeo, de 500 m de profundidad, ubicado en el sector sur de la Cuenca del Duero, con el objetivo de establecer la relación entre los contenidos de As, la granulometría y las fases minerales que constituyen dichos sedimentos. En este sondeo se han cortado materiales del Cuaternario y del Neógeno, constituidos en general por arenas arcósicas y fangos arenosos con intercalaciones margosas y carbonatadas de diferente potencia (Figura 1).

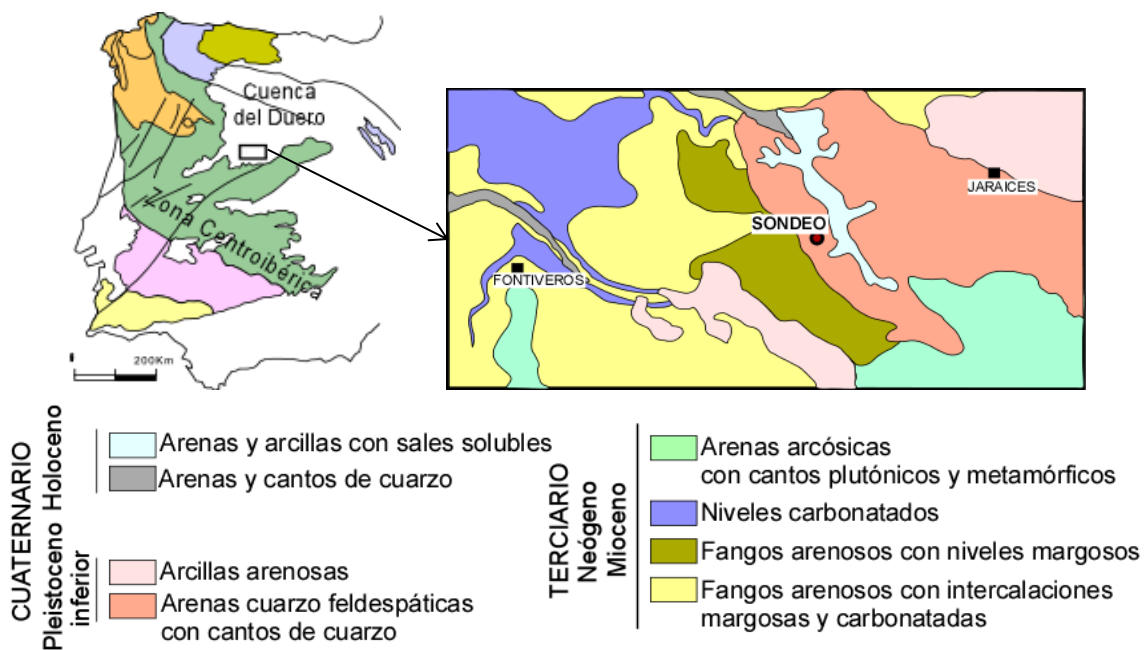


FIGURA 1. Situación geológica de la zona de estudio mostrando la ubicación del sondeo (tomado del Mapa Geológico de España 1: 50.000, Agueda Villar et al., 1980).

METODOLOGÍA DE ESTUDIO

Para dicho estudio se tomaron un total de 11 muestras a diferentes profundidades (Figura 2). En primer lugar se ha realizado un estudio granulométrico, que ha permitido determinar los porcentajes de las fracciones grava, arena, limo y arcilla en cada muestra.

Para el estudio mineralógico, se ha realizado un análisis mediante difracción de rayos X (DRX). Primero sobre las muestras en polvo desorientado. Posteriormente, para la identificación de los minerales de la arcilla, se ha realizado una separación de la fracción inferior a 2 μm , y se han obtenido los difractogramas sobre los agregados orientados AO sin tratar, solvatados con etilenglicol y calentados a 550°C. Finalmente, para la caracterización de la fracción limo, se ha separado la fracción inferior a 20 μm en las dos muestras con mayor porcentaje de limo y se han preparado AO para su análisis. El estudio mineralógico se ha completado mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) (se han obtenido imágenes electrónicas y mapas de rayos X de distribución de elementos) y microsonda electrónica (ME) (análisis químicos puntuales) sobre láminas transparente-pulidas realizadas a partir de la

muestra en grano de la fracción inferior a 20µm, en aquellos campos seleccionados bajo microscopio óptico de polarización (MOP). Para el estudio geoquímico, se han determinado los elementos mayores y 19 elementos traza, mediante fluorescencia de rayos X, con la excepción del Na que ha sido determinado mediante absorción atómica y del S determinado mediante analizador elemental EL TRA CS-800.

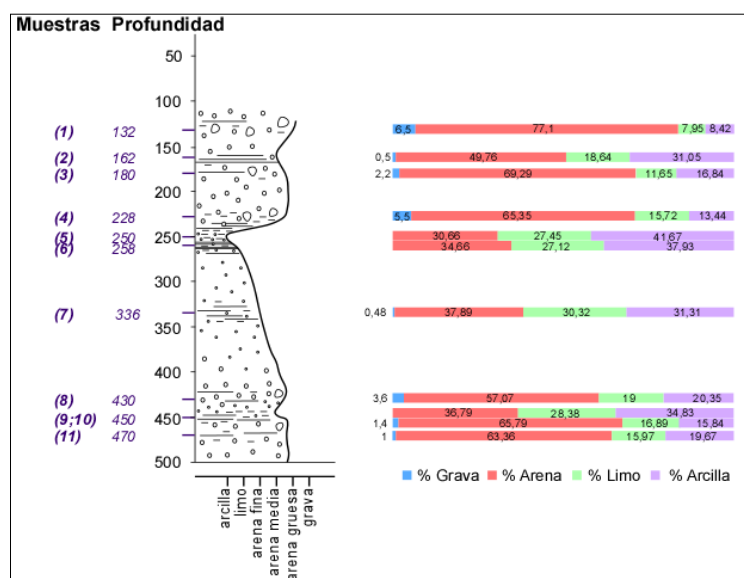


FIGURA 2. Columna esquemática del sondeo, mostrando la situación de las muestras estudiadas y los porcentajes de las diferentes fracciones.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El análisis granulométrico pone de manifiesto que las muestras 7 y 9 son las más limosas y las muestras 5 y 6 las que presentan mayores porcentajes en la fracción arcilla (Figura 2).

Mineralógicamente todas las muestras están constituidas por cuarzo, feldespato potásico, plagioclasa y filosilicatos (illita, caolinita y esmectita), identificados mediante difracción de rayos X sobre polvo desorientado y agregados orientados de las fracciones menores de 2 µm y 20 µm. Los porcentajes de estos minerales varían de unas muestras a otras y también en cada fracción de una misma muestra. Así, las muestras con mayor porcentaje en limo (7 y 9) y en arcilla (5 y 6), presentan porcentajes más altos en filosilicatos: illita, caolinita y esmectita. Además, la muestra 7 se encuentra enriquecida en cuarzo en la fracción limo (Figura 3).

El estudio geoquímico pone de manifiesto que la concentración As que presentan la mayoría de las muestras (7.2 a 31.1 ppm) se encuentra por encima del valor medio del As en la corteza continental superior (1.5 ppm, Taylor y McLennan, 1995), presentando únicamente la muestra 7 un contenido anómalo (31,1 ppm), superior al valor de fondo establecido por Sahun *et al.* (2004) en el zona central de la Cuenca del Duero (28.50 ppm).

En general, las muestras con mayor porcentaje en las fracciones limo y/o arcilla presentan los contenidos más altos en As. La muestra 7, con contenido anómalo en As, ofrece el mayor porcentaje de la fracción limo (Figura 4). Igualmente, el contenido en As es mayor al aumentar los porcentajes en filosilicatos, contrariamente a lo que ocurre con los contenidos en cuarzo, en la roca total y en la fracción menor a 2 µm (Figura 5).

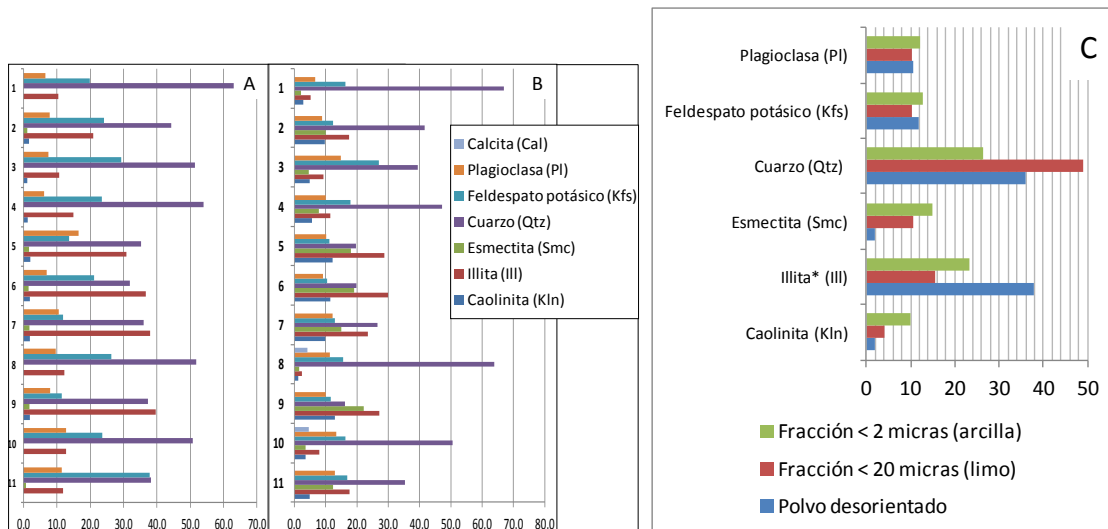


FIGURA 3. Representación gráfica de la composición mineralógica semicuantitativa de las 11 muestras estudiadas a partir de los difractogramas de polvo desorientado (A) y de la fracción $< 2 \mu\text{m}$ (B) y para el caso particular de la muestra 7 (C) comparación de la composición mineralógica de la muestra total y de las fracciones inferiores a 20 y 2 μm

El As presenta coeficientes de correlación significativos y positivos con el Fe (0,595), Ti (0,589), Mn (0,667), y ligeramente más bajo con el Al (0,433), así como con determinados elementos en concentraciones traza como el S (0,697) y el V (0,657), mientras que su correlación con el Si es negativa (-0,488).

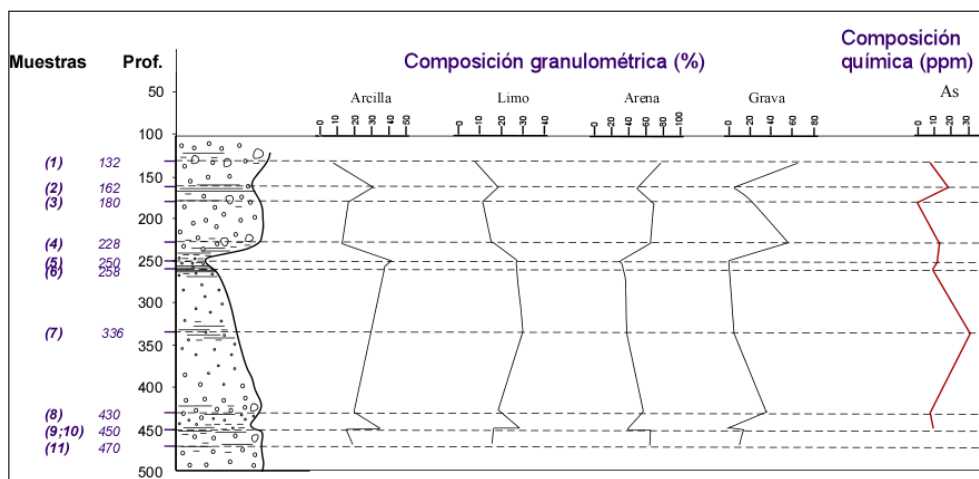


FIGURA 4. Representación gráfica de la composición granulométrica y del contenido en As de las muestras tomadas en los sedimentos neógenos a diferentes profundidades.

Finalmente, en el estudio mediante MEB, los mapas de rayos x para los elementos anteriores ponen de relieve que el As no se asocia a una única fase mineral (Figura 6), lo que se confirma con los análisis químicos puntuales de ME en los que todos los minerales analizados (silicatos y óxidos) presentan contenidos en As significativos en su composición: illita, plagioclasa, ilmenita y rutilo (hasta 470, 136, 439 y 9089 ppm, respectivamente).

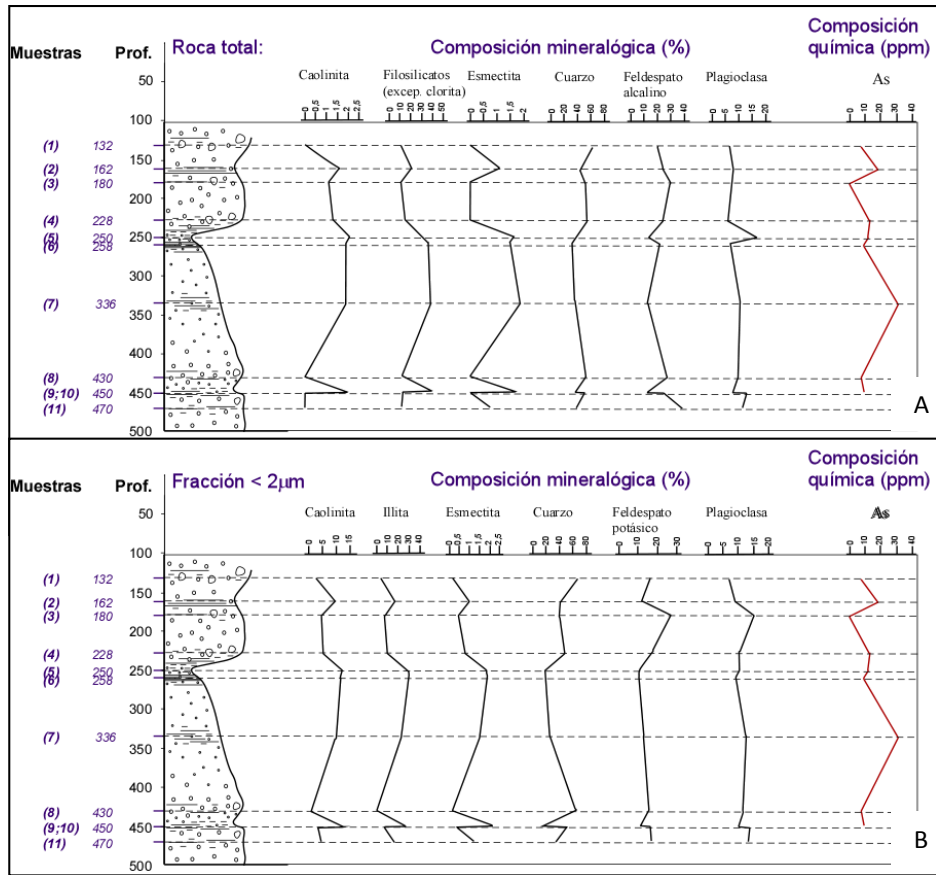


FIGURA 5. Representación gráfica de la composición mineralógica y del contenido en As de las muestras tomadas en los sedimentos neógenos a diferentes profundidades: A) roca total y B) fracción inferior a 2 µm.

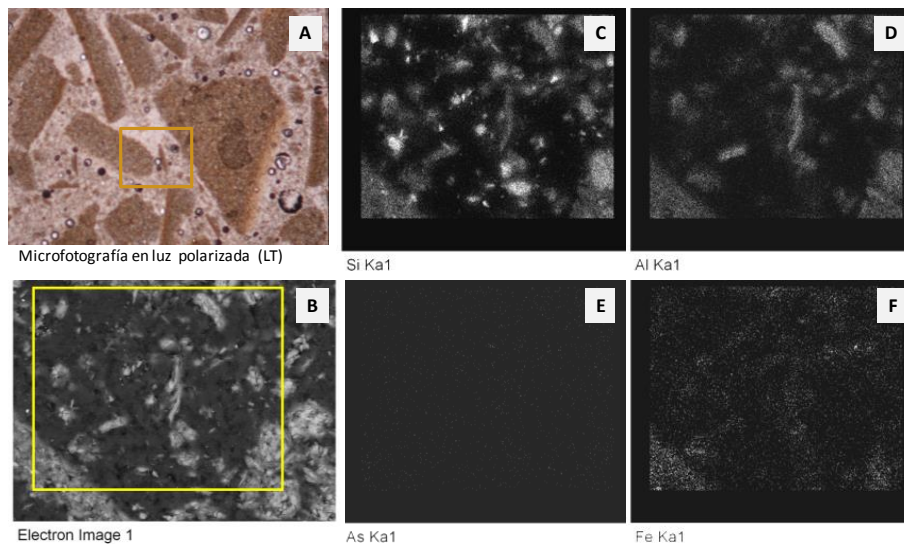


FIGURA 6.- Microfotografías tomadas sobre lámina-transparente pulida: A) con MOP, en luz transmitida (LT) y nículos paralelos (NP), B) con MEB (electrones retrodispersados) y C, D E y F mapas de rayos X con la distribución del Si, Al, As y Fe, respectivamente.

CONCLUSIONES

El estudio granulométrico, mineralógico y químico realizado en once muestras de un sondeo que corta los sedimentos neógenos del sector sur de la Cuenca del Duero, ha permitido obtener las siguientes conclusiones:

- 1) Los sedimentos están constituidos por cuarzo, feldespato potásico, plagioclasa y filosilicatos (illita, caolinita y esmectita) en cantidades variables.
- 2) Los contenidos en As son más elevados en los niveles más limosos y/o arcillosos y con mayores porcentajes en filosilicatos (caolinita, illita y esmectita).
- 3) Los niveles más limosos presentan contenidos anómalos en As. La muestra con mayor concentración de arsénico (7) presenta un alto porcentaje de cuarzo en la fracción limo.
- 4) El As se encuentra asociado a diferentes minerales: filosilicatos, óxidos de Fe y/o Ti y de Mn y, de forma accesoria, sulfuros.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por el Instituto Geológico y Minero de España. Proyecto de Investigación HidroGeoTox. (Ref. IGME-2303).

REFERENCIAS

- Agueda Villar, J.A., Colmenero Navarro, J.R., Sanchez de la Torre, L.M., Goy Goy, J.L., Zazo Cardeña, C. (1982). Hoja 480. Mapa Geológico de España. E, 1:50.000. IGME.
- Boyle, D.R., Turner, R.J.W., Hall, G.E.M., 1998. Anomalous arsenic concentrations in groundwaters of an island community, Bowen Island, British Columbia. *Environ. Geochem. Health*. 20: 199–212.
- Sahún, B., Gómez, J.J., Lillo, J. del Olmo, P. (2004). Arsénico en aguas subterráneas e interacción agua-roca: un ejemplo en la cuenca terciaria del Duero, Castilla y León. España. *Rev. Soc. Geol. España*. 17: 137-155.
- Smedley, P.L. y Kinniburgh, D.G. (2002). A review of the source, behavior and distribution of arsenic in natural waters. *Appl. Geochem*. 17: 517-568.
- Taylor, S.R. y McLennan, S.M. (1995). The geochemical evolution of the continental crust. *Reviews in Geophysics*. 33: 241-265.