

# Contaminación de suelos con arsénico y actividad minera

ARTICULO

A. GARCIA SANCHEZ

I.R.N.A. de Salamanca, C.S.I.C.

J.F. ANTONA

I.R.N.A. de Salamanca, C.S.I.C.

A. GRACIA

D.R.E

## Introducción

Es de conocimiento general la importancia que tienen determinados metales pesados en el deterioro del medio ambiente, por su nefasta incidencia en la salud humana. Su toxicidad es consecuencia de su intervención negativa en algunos procesos fisiológicos, originando graves enfermedades. En el caso del arsénico, esta toxicidad está ampliamente demostrada por la inhibición que produce en enzimas que contienen grupos activos tiol. Los problemas planteados acerca de las vías por las cuales estos elementos entran en la cadena alimentaria son muchos y están en la actualidad en estudio. Pero la raíz de su peligrosidad y clave de esta cuestión está en la contaminación del suelo y del agua, soportes de dicha cadena alimentaria.

Entre las principales actividades humanas causantes de la contaminación del suelo y del agua con metales pesados

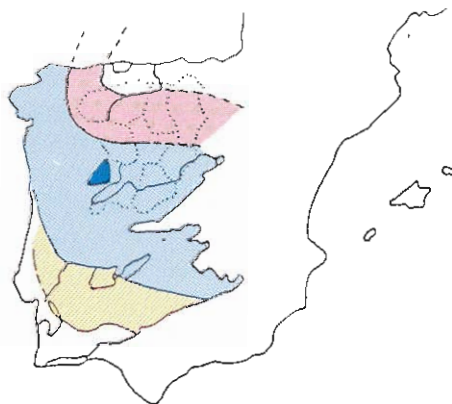


Figura 1. Situación geográfica y geológica de la zona de estudio.



Explotación de Sn y Li en La Fregeneda.

está la actividad minera y dentro de ella la explotación de yacimientos con sulfuros y sus técnicas mineralúrgicas. Los metales tóxicos relacionados con ello son principalmente: As, Sb, Cd, Se y Tl. Se hace necesario, por consiguiente, conocer la geoquímica exógena de estos elementos, relacionada con la actividad y controlar los posibles procesos de contaminación de suelos y aguas.

## Zona de estudio

Dentro de la Provincia de Salamanca, su zona N.O. presenta una problemática muy clara relacionada con lo expuesto.

En ella abundan las explotaciones abandonadas, correspondientes a una actividad minera muy importante hasta fechas relativamente recientes. Conviene recordar que esta zona llegó a ser la principal productora de wolframio de España.

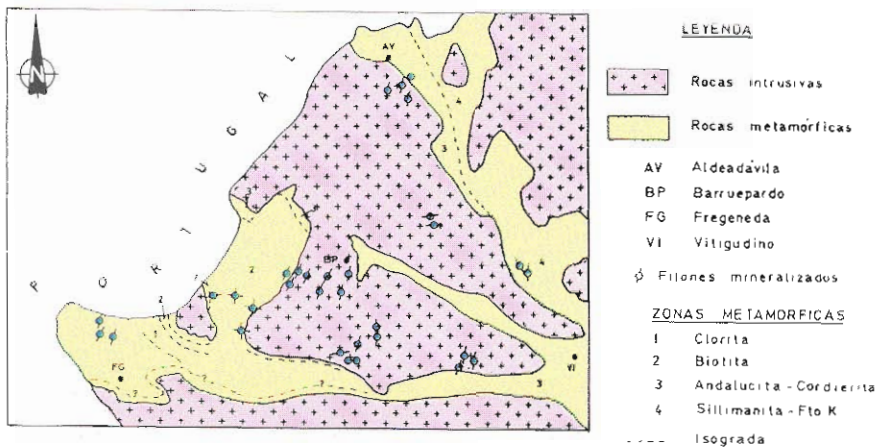


Figura 2. Esquema geológico y distribución de filones mineralizados

Los yacimientos de este metal se distribuyen por toda la comarca (figura 2) en forma de haces filonianos de cuarzo mineralizados con scheelita, wolframita y sulfuros, principalmente arsenopirita, y en cantidades menores, pirita, pirrotina, calcopirita y molibdenita.

El área que delimita la zona estudiada está enclavada estructuralmente dentro de la zona Centro Ibérica del Macizo Hespérico de JULIVERT et al. (1972), (figura 1).

Como se observa en la figura 2 aproximadamente el 65 % de la superficie está ocupada por rocas hercínicas graníticas s. l. (granodioritas-granitos-leucogranitos) mientras que el resto queda cubierto por una potente serie esquistosa (Preordovícica) asimilable al Complejo Esquisto Grauváquico definido en Portugal y otras áreas de la Comunidad de Castilla y León en el centro-oeste afloran, además, pizarras y cuarcitas ordovícico-silúricas, ocupando unos 8 km<sup>2</sup>.

En el área estudiada la clasificación más divulgada de las granitos y aceptadas es la de MARTINEZ, F.J. (1964) que establece cuatro grandes grupos divididos a su vez en distintas facies.

- I. Granitoides de la serie calcoalcalina.
- II. Granitos s. str. de tendencia alcalina, generalmente de dos micas en relación con diatexitas y el metamorfismo regional.
- III. Granitos monzoníticos, fundamentalmente biotíticos (± moscovita) incluidos

en los del grupo II.

- IV. Pórfido granítico calcoalcalino, intrusivo en diques dentro del granito de dos micas.

Estrictamente los dos primeros grupos son los que aparecen en el área de estudio, hallándose los otros dos restantes en zonas próximas.

### Rocas filonianas y mineralizaciones asociadas

Son muy abundantes en la zona en términos generales existiendo áreas con

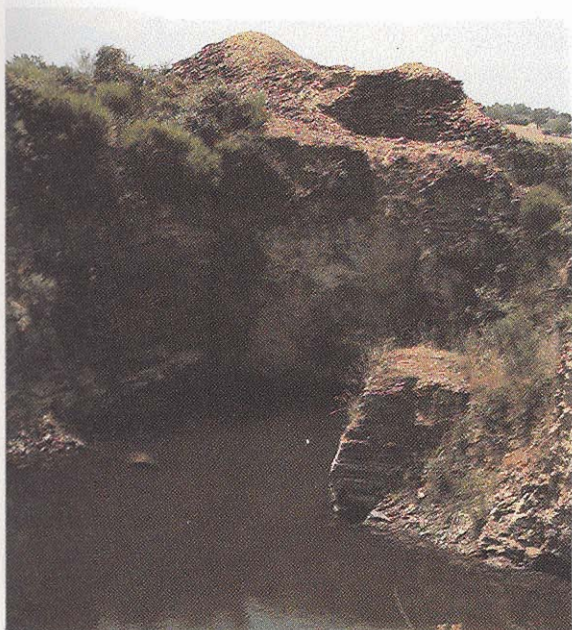
Nº MUESTRA SEDIMENTO	As (ppm)	Nº MUESTRA SEDIMENTO	As (ppm)
1	62	17	99
2	38	18	60
3	70	19	88
4	73	20	56
5	75	21	33
6	51	22	52
7	69	23	68
8	88	24	45
9	50	25	126
10	59	26	224
11	56	27	215
12	43	28	52
13	51	29	65
14	83	30	73
15	245	31	47
16	53	32	36

MUESTRA SUELO	HORIZONTE	As (ppm)	MUESTRA SUELO	HORIZONTE	As (ppm)
a1	A/C	1050	e	AP	750
a2	A/Bw	110	f	A/C	630
a3	A/Bw	305	g	A/Bw	151
a4	A/Bw	405	h	A/C	130
a5	A	235	i	A/C	120
b	A/Bw	150	j	A/C	730
c	A/C	175	k	A/Bw	60
d	A/Bw	110	l	A	225
			m	A/Bw	305

Tabla 1. Resultados analíticos de As en las muestras de sedimentos y suelos.





Explotación de scheelita de Encinasola.

elevada densidad de estas rocas; campos pegmatíticos de la Fregeneda y norte de Masueco-Aldeadávila. Pueden ser divididas en dos grandes grupos: filones de cuarzo y diques pegmatíticos; ambos se desarrollan a favor de estructuras tectónicas; por tanto, las tipificaciones existentes se basan en la relación con dichas estructuras (GONZALO, F.J. y LOPEZ-PLAZA, M., 1982).

No se conocen en la zona mineralizaciones primarias no filonianas o pegmatíticas, a diferencia de zonas relativamente próximas de la provincia donde han sido explotadas diseminaciones en granito (Golpejas) o niveles calcosilicatados (S. de Salamanca capital). Localmente han sido beneficiados W o Sn concentrados en coluviones o aluviones (Cerralbo, Barruecopardo), aunque de manera artesanal.

En cuanto a la distribución geográfica de las mineralizaciones metálicas, se

puede apuntar lo siguiente de modo general:

- W** Areas de Barruecopardo-Saucelle, Masueco-Aldeadávila y Valderodrigo.
- Sn** Area de Fregeneda (Li en algunos yacimientos).
- Be** Area de la Peña-Pereda y Aldeadávila.
- Au** Area de Saucelle, Valderodrigo, Masueco y Encinasola.

Todas llevan asociadas arsenopirita que es la causa de la contaminación estudiada.

### Muestreo y métodos analíticos

En primer lugar se realizó una prospección geoquímica a nivel estratégico en sedimentos de arroyo.

Se han tomado 32 muestras distribuidas por la red hidrográfica de la comarca, a intervalos de 1 a 2 km, como se observa en la figura 3.

Una vez secadas y tamizadas a 80 mallas, se han pulverizado finamente ( $< 75 \mu$ ) y se han analizado para As por fluorescencia de rayos X.

En segundo lugar se realizó un

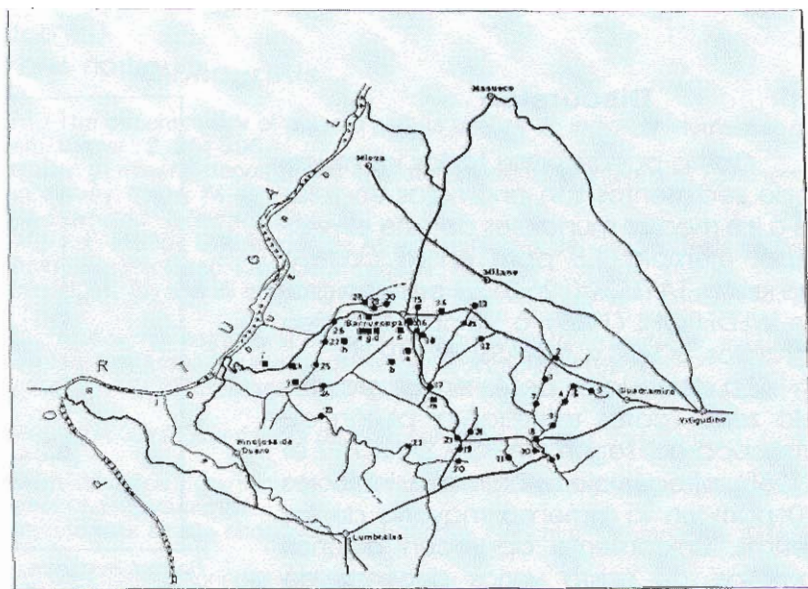


Figura 3.





Perfil de suelo desarrollado sobre pizarras (Cambisol Gleyco)

muestreo, a nivel local, de suelos influenciados por antiguas explotaciones y escombreras. De ellos se han tomado muestras cuya distribución geográfica se incluye en la figura 3. Edáficamente, estos corresponden a **Cambisoles Húmicos**, **Cambisoles Gleycos** y **Cambisoles Dístricos**, con poco desarrollo de los horizontes Bw y C, de 0 a 50-60 cm de profundidad total del perfil.

El método de análisis ha sido similar al de muestras de sedimentos de arroyos. Los datos analíticos se incluyen en la tabla 1.

### Discusión

Como puede verse todas las muestras de sedimentos son anómalas en relación a las medias mundiales de este elemento (por ejemplo 1,8 ppm en la corteza continental, TAYLOR (1964); 2,1 ppm en granitos, WEDEPOHL (1969); ó 1,3 ppm también en granitos, BOYLE y JONASSON, (1973).

La distribución de As en los granitos de la zona (datos referidos al plutón de Barruecopardo) según GARCIA SANCHEZ et al. (1985), ofrece valores *normales*, inferiores a 10 ppm en la inmensa mayoría de las muestras, únicamente aparecen algunas anomalías, de hasta varias decenas de

ppm de As, en lugares cercanos a filones de cuarzo mineralizados con arsenopirita.

En los materiales esquistosos del Complejo Infraordovícico de la zona, cuyos afloramientos son minoritarios respecto a los granitos, no hay datos sobre contenidos de As, aunque si tomamos como referencia datos de otras zonas de la provincia, en la misma formación geológica, los valores medios están en el entorno de las 10 ppm.

Los resultados analíticos de las muestras de suelos de este estudio (tabla 1), tienen un rango de 60-1050 ppm As y una media aritmética de 332 ppm As.

Otros resultados de medias de suelos de la misma zona de estudio se incluyen en el Proyecto: *Investigación Geológica-minera de la Reserva del Estado. Salamanca-1*, de la Junta de Castilla y León, 1986. Como resumen del mismo se pueden citar los siguientes:

- \* En el entorno de la Mina Marta, 190 ppm As.
- \* En las minas de Masueco, 70 ppm As.
- \* En las minas de Valderodrigo, 28 ppm As.

En consecuencia, puede comprobarse que en los alrededores de las zonas mineralizadas las anomalías geoquímicas de As son claras, aunque variables de una zona a otra dependiendo de los caracteres propios de cada yacimiento y de factores edáficos tales como topografía, condiciones de potencial redox, drenaje, etc.

Los datos obtenidos en este estudio muestran una distribución logarítmica nor-

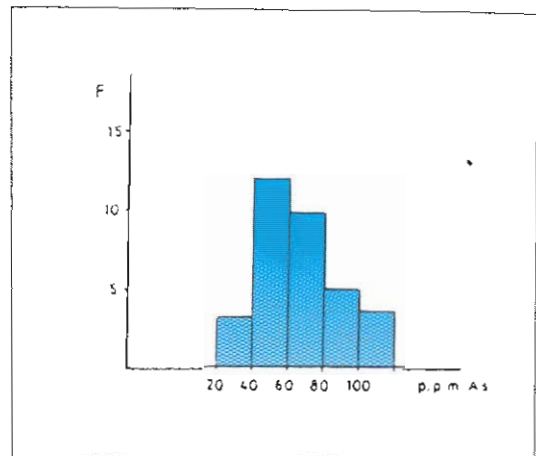
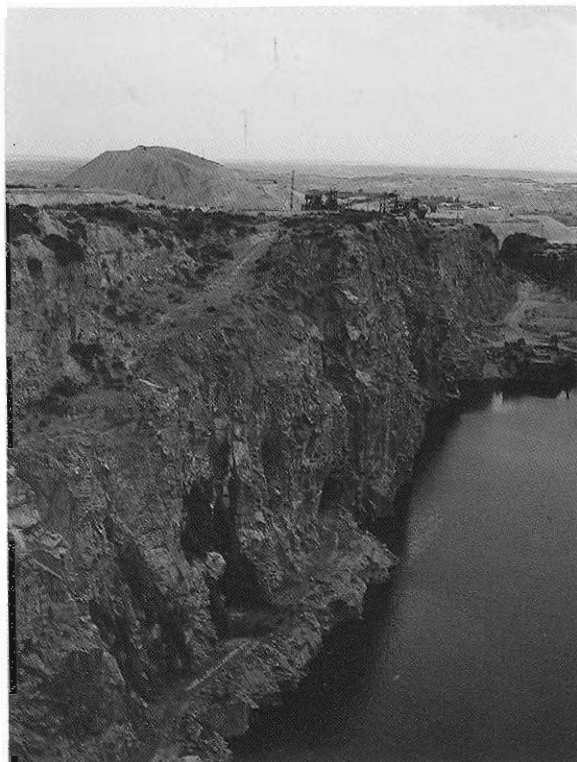


Figura 4. Histograma de distribución de As en sedimentos de arroyos.



Mina Merladet (Barruecopardo). Corta principal con una escombrera al fondo.

mal unimodal de As para las muestras de sedimentos de arroyos que reflejan una anomalía de extensión regional aunque de menor magnitud que la observada anteriormente a nivel local entorno a los yacimientos con Arsenopirita. Un caso semejante ha sido observado en Cornwal (S.O. de Inglaterra), DAVIES 1980, donde se encuentran los contenidos más altos de As en suelos de todo el país, debido a la presencia de numerosas explotaciones mineras (la mayoría paralizadas en la actualidad) con caracteres semejantes a los de la provincia de Salamanca.

La movilidad supergénica del As es relativamente pequeña. Sus halos de dispersión geoquímica en torno a los yacimientos con sulfuros no son grandes. Después de una fácil e intensa lixiviación ácida en las zonas de oxidación de sulfuros, donde se alcanzan valores de pH alrededor de 3, precipita en forma de **Escorodita** ( $\text{AsO}_4\text{Fe}_2\text{H}_2\text{O}$ ) y **Limonita Arsenífera**, muy cerca del propio yacimiento (BOYLE, 1974). Los resultados de algunas prospecciones de depósitos con sulfuros muestran que la extensión de anomalías en sedimentos de arroyos no sobrepasan normalmente la distancia de 1000 metros (HALE, 1981).

Por consiguiente los altos contenidos de As detectados en los sedimentos de arroyos, así como aquellos de los suelos cercanos a las explotaciones en el N.O. de Salamanca, se deben en gran medida a la propia actividad minera que extrajo gran cantidad de arsenopirita. Su pulverización, deposición en escombreras, incluso su tostación para purificar los concentrados de scheelita (práctica habitual en la zona, que se usaba para eliminar el As por su volatilidad), ~~facilitaron~~ facilitaron la oxidación y dispersión mecánica de los sulfuros con la consiguiente extensión de la contaminación con As del entorno.

### Bibliografía

- Boyle, R.W. and Jonasson, I.R. (1973): The geochemistry of arsenic and its use as an indicator element in geochemical prospecting. *J. Geochem. Explor.*, 2, 251-296.
- Boyle, R.W. (1974): Elemental association in mineral deposits and indicator elements of interest in geochemical prospecting. *Canadian Geological survey. Paper* 74-45.
- Davies, B.E. (1980): *Applied Soil Trace Elements*. Wiley and Sons.
- García Sanchez A., Saavedra, J., Pellitero, P. (1985): Distribución de As en granitoides del Centro Oeste de España y sus relaciones metalogenéticas (Sn, W). *Cuad. Lab. Geol. Lage*, 9, 191-202.
- Hale, M. (1981): Pathfinder applications of As, Sb and Bi in geochemical exploration. *J. Geoch. Explor.* 125, 307-323.
- Gonzalo, F.J., Lopez Plaza, M. (1982): Tipificación estructural de los filones estanno-Wolframíferos más representativos de la penillanura salmantino-zamorana. *Studia Geol. Salmant.*, XVIII, 159-169.
- Julivert, M., Fontbote, J., Ribeiro, A., Nabais, L. (1972): Mapa tectónico de la Península Ibérica y Baleares, E 1: 1.000.000 IGME.
- Junta de Castilla y León (1986): Investigación Geológica-minera de la Reserva del Estado. Salamanca-1. Consejería de Industria. Valladolid.
- Martínez, F.J. (1974): Estudio del área metamórfica y granítica de los Arribes del Duero (provincias de Salamanca y Zamora). Tesis doctoral. Universidad de Salamanca.
- Taylor, S.R. (1964): Trace element abundances an the chondritic Earth model. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 28, 1989-1998.
- Wedepohl, K.H. (1969): *Handbook of geochemistry*. Springer Verlag. Berlin.