



Dispersión de metales y arsénico desde la escombrera de una mina abandonada en la Sierra de Madrid

Dispersion of metals and arsenic from the tailings of an abandoned mine in Sierra of Madrid

Inés Sanchis¹, Javier Pérez-Esteban¹, Alberto Masaguer¹, Ana Moliner^{1*}

¹ Dpto. de Producción Agraria, Unidad de Edafología. ETSI Agraria, Alimentaria y de Bio-sistemas.
Universidad Politécnica de Madrid. Avda. Complutense s/n 28040 Madrid. ana.moliner@upm.es

Resumen

La actividad de extracción y proceso de minerales comprenden una serie de acciones que producen impactos ambientales significativos que perduran más allá de la duración de las operaciones de extracción de minerales. Las minas abandonadas proporcionan fuentes obvias de contaminación por metales y arsénico en zonas aledañas. Dichas zonas normalmente soportan escasa vegetación, por lo que los eventos climáticos típicos de ambientes mediterráneos como lluvias intensas, pueden arrastrar metales y metaloides, en forma más o menos disponibles para la biota, en solución y suspensión hacia cotas más bajas. En este estudio se muestreó la zona de influencia de una mina de cobre, abandonada a principios del siglo pasado en la Sierra de Madrid. Se analizaron propiedades del suelo como pH, CE, MO total y textura. Además se llevó a cabo un fraccionamiento BCR (Bureau Community of Reference) de los metales y arsénico para evaluar la alteración de los materiales de partida y su transporte selectivo a lo largo de la pendiente. Se observa que existe un transporte tanto de materiales solubles como en forma coloidal que se acumulan donde la pendiente disminuye. Además se han detectado metales y arsénico más allá de los límites de la mina en zonas donde el agua fluye de forma preferencial. Estos resultados mostraron niveles de Cu y As elevados, lo que sugiere una bio-disponibilidad para organismos y puede originar un riesgo medioambiental y ser un riesgo potencial para la salud.

Palabras clave: Contaminación, metales, cobre, arsénico,

Abstract

The extraction and processing of minerals produce significant environmental impacts that last long after mining operations have ended. Abandoned mines provide obvious sources of contamination by metals and arsenic in surrounding areas. These areas typically support sparse vegetation, so weather events, typical of Mediterranean environments such as heavy rains, can drag metals and metalloids, in a more or less available form for vegetation, as in solution and suspension to accumulate in lower lands. In this study, the area affected by a copper mine, abandoned early last century in the Sierra de Madrid, was sampled. Soil properties such as pH, EC, total OM and texture were analyzed. Furthermore, the BCR (Bureau Community of Reference) fractionation of metals was carried out in order to evaluate the weathering of the starting materials and the selective movement of different fractions along the slope. Metals and arsenic were detected beyond the mine limits, in areas where water flows in a preferential way. Results showed high concentrations and readily extractable Cu and As, which may suggest potential bioavailability for organisms and may create an environmental risk and potential human exposure what results in a health risk for the population.

Keywords: Soil contamination, metals, copper, arsenic

Introducción

La minería es probablemente la actividad más antigua de la historia de la humanidad, más incluso que la agricultura o la ganadería. Pese a que las actividades mineras afectan a áreas relativamente pequeñas, pueden tener un gran impacto sobre el medio ambiente. Son los relaves mineros y los depósitos de minerales o escombreras cercanos a las zonas mineras las principales fuentes de contaminación por metales pesados. En la provincia de Madrid se encuentran restos de cerca de un centenar de explotaciones mineras ubicadas principalmente en la Sierra de Guadarrama, limitadas por relieves más altos y la cuenca del Tajo. Los principales metales extraídos eran cobre, arsénico, plata, hierro, plomo, cinc, estaño y wolframio. Hoy en día ésta actividad ha cesado, pero sigue habiendo vestigios de la misma, ruinas de lo que antes eran edificios y grandes escombreras las cuales siguen presentes después de los años. Dichas escombreras, son cúmulos de restos de las antiguas explotaciones, muchos de dichos metales pesados están acumulados en las mismas, en diferentes formas de disponibilidad para las plantas o movilidad por escorrentía. En la mina "Antigua Pilar" se empezó a explotar en el año 1886 y continuó hasta el año 1909, año en que cesa la actividad por parte de ésta empresa. Desde entonces, el volumen de la escombrera ha disminuido en los años 90, posiblemente debido al uso del material para construcción [1], pero todavía queda material que de forma continuada se meteoriza, liberando al suelo sus componentes que pueden dispersarse por el viento o el agua en forma de partículas (erosión eólica e hídrica) o por el agua en solución. Los metales liberados al medio pueden asociarse a los coloides del suelo orgánicos e inorgánicos lo que en cierto modo, si no hay transporte de partículas en suspensión, atenuaría el transporte y la contaminación

El transporte de metales y metaloides, y su efecto en la biota, depende de la movilidad y disponibilidad de los elementos [2]. Por tanto, además de la concentración total de elementos tóxicos es importante evaluar la especiación, es decir las formas químicas de los elementos y sus asociaciones con componentes del suelo, ya que esto afecta

a su movilidad y biodisponibilidad. Para tener esto en cuenta, se han establecido unas extracciones selectivas secuenciales que pretenden estimar la movilidad relativa de los elementos y en qué medida están asociados con distintos componentes del suelo [3], [4], [5].

Nuestro objetivo principal fue caracterizar el estado de degradación de la mina *Antigua Pilar*, y zonas aledañas, así como determinar las causas de la movilización de contaminantes y los parámetros edafológicos implicados.

Material y métodos

Muestreo de suelos.

En primer lugar se llevó a cabo un muestreo de la zona afectada por la mina antigua Pilar, situada al sur de Colmenarejo en la provincia de Madrid. Este se basó en la ortofoto y el modelo digital del terreno (MDT) de la zona. Se definió una malla que cubría las zonas afectadas por la actividad minera (Figura 1). Se tomaron 126 muestras de los 20 cm superiores con una pala de plástico, se homogenizaron, se secaron durante 5-6 días a temperatura ambiente, se tamizaron a través de una malla <2 mm obteniéndose el % de tierra fina y de elementos gruesos. Para este estudio se seleccionó 1 de cada 2 muestras, es decir 63 muestras alternas.

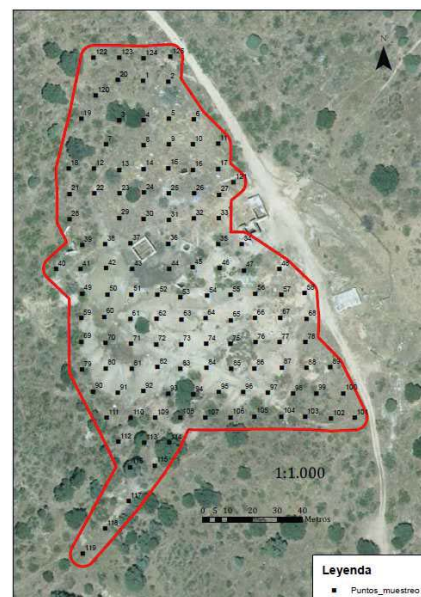


Figura 1 – Puntos de muestreo.

Métodos analíticos

Las muestras de suelo se analizaron siguiendo la metodología estándar. La materia orgánica se determinó mediante el método de pérdida de peso por ignición (LOI, 16 h a 400°C) [6]. La conductividad eléctrica y el pH se midieron en extracto acuoso y en KCl (1:2,5 p/p). La textura se determinó mediante el método del densímetro de Bouyoucos [7].

El contenido total de metales y arsénico en las muestras de suelos se obtuvo mediante digestión con *aqua regia* en microondas (SpeedWave 4, Berghof, Germany) [8]. El fraccionamiento secuencial de metales y arsénico se realizó utilizando el método modificado BCR [5]. De esta forma se obtiene la fracción más lábil que incluye los metales solubles, intercambiables y asociados a carbonatos con ácido acético 0,11 M, (BCR1) seguido de los metales y metales asociados a los óxidos de Fe y Mn mediante reducción con clorhidrato de hidroxilamina (BCR2), y por último la fracción asociada a la materia orgánica (y algunos sulfuros) utilizando como oxidante H₂O₂ a 85°C (BCR3). Los metales procedentes de cada fracción y del total se midieron mediante Espectroscopía de Plasma Acoplado por Inducción (ICP-OES Perkin Elmer, Optima 5000 series).

A continuación se realizó una representación espacial de las variables objeto de estudio mediante el programa ArcGIS.

Resultados y discusión

En la Tabla 1 se muestran los datos de 3 muestras de tierra tomadas una a pie de escombrera, otra en un punto a una altitud mayor que la escombrera que no ha sido afectada y otra a una altitud menor con la idea de comparar distintas propiedades que han podido ser afectadas por la actividad minera. En el punto de cota más alta no hay niveles detectables de As, ni tampoco Cu en la fracción lábil ni asociado a los óxidos de Fe y Mn, y además la conductividad eléctrica es baja y el pH moderadamente ácido. Observamos que el arsénico se encuentra fundamentalmente asociado a óxidos de hierro a pie de escombrera hacia donde fluyen lixiviados

y coloides en suspensión. El cobre por el contrario lo encontramos distribuido en todas las fracciones, y principalmente en la forma más lábil. El hierro tiene un valor casi constante en los puntos alejados de la escombrera (cotas alta y baja) pero sufre un incremento a pie de escombrera.

Tabla 1. Tabla comparativa de propiedades a pie de escombrera y zonas a una altitud más elevada y menos elevada.

		Suelo cota alta	A pie de escombrera	Suelo cota baja
As (mg/kg)	BCR1	nd	2,5	2,2
	BCR2	nd	824	nd
	BCR3	nd	nd	nd
	Total	nd	8652	20,2
Cu (mg/kg)	BCR1	nd	17282	185
	BCR2	nd	4979	274
	BCR3	8,93	4293	426
	Total	74,5	30190	1112
Fe (mg/kg)	BCR1	3,99	311	7,96
	BCR2	387	7763	462
	BCR3	294	598	221
	Total	17973	111841	17660
Mn (mg/kg)	BCR1	77,5	1,4	40,4
	BCR2	234	9,8	159
	BCR3	115	11,7	47,2
	Total	734	312	430
Textura		FA	AF	FA
Arcilla	%	7,5	5,0	10
Limo		31,5	13,0	20
Arena		61	82,0	70
Elementos gruesos		28,0	64,7	53,6
pH agua		5,9	4,4	5,8
pH KCl		4,9	4,3	4,7
CE	μS/cm	53	1612	76,1
% MO	%	4,9	1,3	3,3

A partir de la malla inicial utilizada para el muestreo de suelos, se llevó a cabo un fraccionamiento de metales en todos los puntos y los datos han sido plasmados en unos mapas. Mostramos los mapas de la fracción más lábil (BCR 1) (Figura 2 y Figura 3) por ser la más móvil y la que representa un mayor riesgo de transferencia a la cadena trófica siendo más susceptible de ser transportada por el agua.

Parece ser que el arsénico está asociado a los óxidos de hierro y se mueve hacia cotas más bajas en suspensión, mientras que el cobre se halla repartido en las distintas fracciones y se mueve tanto en solución como en suspensión.

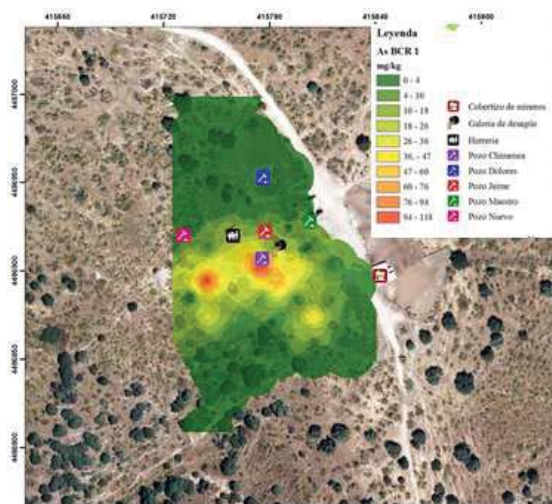


Figura 2. Mapa de distribución de arsénico soluble, intercambiable y asociados a carbonatos (BCR1).

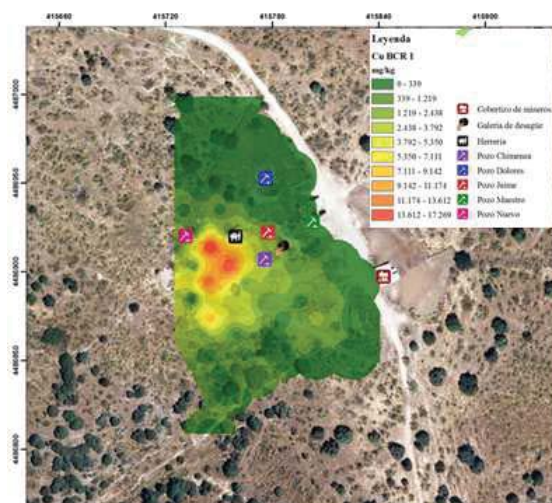


Figura 3. Mapa de distribución de cobre soluble, intercambiable y asociado a carbonatos (BCR1).

Conclusiones

Según nuestros resultados que los lixiviados y coloides procedentes de la escombrera se movilizan y se acumulan donde la pendiente disminuye. Además se han detectado metales y arsénico más allá de los límites de la mina en zonas donde el agua fluye de forma preferencial. Estos resulta-

dos mostraron niveles de Cu y As lábil elevados, lo que sugiere una bio-disponibilidad para organismos facilidad para desplazarse hacia otros cursos de agua.

Agradecimientos

Los autores agradecen a Marimar Albarrán y al Dpto. de Medio Ambiente del INIA por la utilización del ICP-OES. Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Economía y Competitividad (proyecto CTM201347874-C-1R).

Referencias bibliográficas

- [1] Chamorro H, González-Amezúa C, Jordá L. 2014. Antigua Pilar y la minería histórica en Colmenarejo, Ayuntamiento de Colmenarejo-Comunidad de Madrid, Madrid.
- [2] Violante, A, Cozzolino, V, Perelomov, L, Caporale, AG, Pigna M., 2010. Mobility and bioavailability of heavy metals. *J SOIL SCI PLANT NUTR.*; 10 (3): 268–292
- [3] Tessier A, Campbell PGC and Bisson M. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate metals. *ANAL CHEM*, 44: 1-27.
- [4] Rauret, G., Lopez-Sanchez, J.F., Sahuquillo, A., Rubio, R., Davidson, C., Ure, A., Quevauviller, P. 1999. Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials. *J ENVIRON MONIT* 1: 57-61.
- [5] Ure, A.M. and Davidson, C.M. 2002. Chemical Speciation in Soils and Related Materials by Selective Chemical Extraction, in *Chemical Speciation in the Environment*, Second Edition (eds A.M. Ure and C.M. Davidson), Blackwell Science Ltd, Oxford, UK.
- [6] Nelson, D.W., Sommers, L.E., 1996. Total carbon, organic carbon, and organic matter. In: Sparks, D.L. et al. (Eds.), *Methods of Soil Analysis, Part 3. Chemical Methods*. Soil Science Society of America and American Society of Agronomy, Madison, pp. 961–1010.
- [7] Day PR. 1965. Particle fractionation and particle-size analysis.. In CA Black et al (ed.) *Methods of soil analysis, Part I*. American Society of Agronomy. Madison # 9:545-567.
- [8] ISO 11466, 1995. Soil quality: extraction of trace elements soluble in aqua regia. International Organization for Standardization, Geneva.