

Lixiviación de metales de sedimentos mineros hacia el medio hídrico en el distrito minero de Cartagena-La Unión (Murcia)

Metals' leaching from mining sediments to the hydrologic media at the Cartagena-La Unión mining district

O. González-Fernández¹, I. Queral¹, G. García² y L. Candela³

- 1 Departamento de Geofísica y Geociencias, Instituto de Ciencias de la Tierra "Jaume Almera", CSIC, Solé Sabarís s/n, 08028 Barcelona, España. E-mail: ogonzalez@ija.csic.es
- 2 Área de Edafología y Química Agrícola, Departamento de Ciencia y Tecnología Agraria, Universidad Politécnica de Cartagena, Paseo Alfonso XIII 48, 30203 Cartagena, España
- 3 Grupo de Hidrología Subterránea, Departamento de Ingeniería del Terreno, Universidad Politécnica de Cataluña, Jordi Girona, 1-3, 08034 Barcelona, España

Resumen: En este estudio se ha analizado el contenido en Cr, Cu, As, Zn y Pb de un sondeo de sedimentos de una rambla minera de la zona de Cartagena-La Unión (Murcia) mediante espectrometría de fluorescencia de rayos X. Asimismo se ha evaluado la lixiviación potencial de metales de estos residuos hacia el medio hídrico utilizando el test normalizado DIN 38414-S4 y la mineralogía en las diferentes muestras por difracción de rayos X. Los contenidos observados en los sedimentos sobrepasan los niveles establecidos por la legislación para ser considerados suelos contaminados para todos los metales estudiados excepto para Cr. También se ha observado que la lixiviación de metales es muy elevada para todos los metales obtenidos, superando hasta en 100 veces los valores establecidos para aguas potables. A pesar de ello, el porcentaje de lixiviación de metales respecto al contenido total es pequeño (1-2% como máximo), excepto para Zn, elemento que puede llegar hasta niveles del 60 %. Otro aspecto a considerar es la influencia de la mineralogía sobre la lixiviación de los metales, con un énfasis especial en el caso del Pb.

Palabras clave: Cartagena, minería, lixiviación, metales, FRX.

Abstract: In this study was evaluated the content of Cr, Cu, As, Zn and Pb in a sediment core at the Cartagena-La Unión mining district (Murcia Province) by means of X-ray fluorescence spectrometry. Additionally, the potential metals' leaching to the hydrologic media was evaluated both through the use of the DIN 38414-S4 test and the mineralogy determined by means of X-ray diffraction. The observed heavy metal contents of the sediments overpass the levels established by the Spanish regulations to be considered as polluted soils for all the metals studied except Cr. Lixiviation tests exhibit a very high metal content reaching up to two orders of magnitude higher than the established values for drinking waters. Regarding to leaching percentages, they are low respect to the total heavy metal content (1-2%) except for Zn where the leaching content arrives to 60% in some levels. Mineralogy is especially noticeable for the case of Pb mobility.

Key words: Cartagena, mining, leaching, metals, XRF.

INTRODUCCIÓN

Los metales pesados se encuentran de forma ubicua en el medio ambiente. La alta disponibilidad de metales, provenientes de la minería y de las actividades industriales, de la deposición de fangos de depuradora o de la acidificación de los suelos es un problema cada vez más grave en la agricultura y la silvicultura. La liberación de metales de suelos o de material contaminado puede afectar a la calidad del suelo y del agua subterránea así como a las plantas y a la salud de los animales.

Debido a la importancia histórica de la industria minera, en los países que ahora forma la Unión Europea, hay un número importante de regiones mineras explotadas durante varios siglos que no cumplen las

normativas actuales de calidad ambiental. En este estudio, ha sido seleccionado el distrito minero de Cartagena-La Unión (Murcia) para evaluar el contenido total de metales en sedimentos y la lixiviación de estos hacia el medio hídrico. Este distrito minero es uno de los más antiguos de España, situado en la zona interna de la cordillera Bética. En esta región se encuentran depósitos de sulfuros masivos de Pb y Zn. La riqueza de estos elementos en la región hizo posible la explotación de los yacimientos desde tiempos de fenicios y cartagineses hasta el cierre de la mayor parte de industrias extractivas en 1991. Sin embargo, la actividad fue discontinua y sólo de notable importancia en algunos períodos determinados. En la época romana, la producción de Pb llegó a tener picos de 45000 toneladas por año durante los siglos II y I antes de Cristo. (Moreno-Grau *et al.*, 2002). Más tarde, entre 1840 y

1930 la minería en Cartagena alcanzó sus máximos niveles de extracción. Finalmente, entre 1953 y 1991 hubo otro período importante de explotación debido a la generación de minería a cielo abierto y mejora de las técnicas hidrometalúrgicas. La aparición de las técnicas de flotación permitió tener una mayor recuperación y mantener las producciones de Pb y Zn del siglo XIX y principios del XX en la segunda mitad de este último. (Linares-Martinez, F., 2005).

Las actividades mineras también pueden tener un impacto ambiental muy importante debido a la gran producción de residuos. En la región minera de Cartagena-La Unión, algunos de estos residuos en diversas épocas fueron vertidos directamente a las ramblas, con el gran impacto que puede causar esto y el gran peligro ambiental si hay una gran movilidad de metales, ya que estos residuos están caracterizados por altas concentraciones de metales pesados (Gonzalez-Fernandez, O. *et al*, 2007).

Esta deposición de metales en las ramblas ha provocado la aparición de diferentes niveles sedimentarios con una gran variedad en cuanto a propiedades químicas. Esta variabilidad depende del origen de estos sedimentos y de la composición de los residuos que se liberaron.

En cuanto a los riesgos ambientales de los residuos de la zona minera de Cartagena ya se evaluó el peligro de inhalación de partículas (Moreno-Grau *et al.*, 2002) pero no hay estudios sobre la posible lixiviación hacia las aguas de los metales presentes en residuos.

En este estudio nos ceñiremos a la lixiviación de metales fácilmente intercambiables de los sedimentos mineros de una rambla altamente contaminada y la mineralogía como factor para explicarla, así como observar la solubilidad de los diferentes metales.

MATERIAL Y MÉTODOS

Las muestras fueron recogidas en la zona media de la rambla del Beal cerca de un antiguo lavadero de residuos (Coordenadas 37°38'13" N; 0°50'14" O). Se recogieron los primeros 36 cm de sedimentos de la llanura de inundación mediante el uso de un muestreador de PVC de 7 cm de diámetro, para obtener un sondeo inalterado en su estructura deposicional.

Tras su recolección, el sondeo se dividió longitudinalmente en 2 partes y una de ellas se separó en submuestras, correspondientes a profundidades crecientes de 2 cm, para la realización de los pertinentes análisis.

La medida de pH se realizó mediante el procedimiento establecido en NRCS, 2004. Los valores de pH varían entre 4.00 y 6.20, aspecto de interés en la consideración de un suelo como contaminado, según la clasificación establecida por el Real Decreto 1310/1990. La conductividad varía en el rango 1600-2300 μS .



FIGURA 1. Foto de los sedimentos de la Rambla del Beal

De cada submuestra se utilizaron 5 g para hacer el análisis de los elementos totales mediante fluorescencia de rayos X. Para esto se tamizó la muestra a 125 μm y 5 g de muestra tamizados se mezclaron con 2 ml de solución de metil-metacrilato (0.2 g/ml). Esta mezcla fue prensada a 20 toneladas de presión y las pastillas obtenidas analizadas mediante un espectrómetro de fluorescencia de rayos X (Bruker S4 Explorer) utilizando el software Spectra Plus® incluido con el equipo para la evaluación del espectro. El equipo tiene un tubo de Rh y una potencia de 1 kW. En nuestro caso, para medir los metales totales, las condiciones de medida utilizadas fueron 50 kV y 20 mA. Se utilizó la línea espectral K_{α} para medir Cr, Cu y Zn, la línea K_{β} para As (para evitar interferencias con la L_{α} del Pb) y la L_{β} para el Pb.

Asimismo, se separaron 10 g de cada muestra para realizar el test de lixiviación normalizado DIN38414-S4 (DIN38414-S4, 1984). Este test consiste en mezclar los residuos con agua destilada calidad Milli-Q en una relación 1:10, manteniendo la dispersión acuosa en agitación durante 24 h a unas 20 rpm. El objetivo del test es evaluar la fracción fácilmente soluble de los metales. También se midieron pH y conductividad iniciales y finales en los ensayos. Finalmente, el lixiviado obtenido para cada muestra se analizó por medio de un analizador ICP-MS (Liberty, RL secuencial, Varian).

Por último, se utilizó 1 g de muestra para hacer un espectro de difracción de rayos X (DRX) utilizando un difractómetro Bruker D-5005. Los difractogramas fueron registrados con un paso de 0.01 ° del ángulo 2theta, a 40 kV y 30 mA. Las muestras fueron analizadas en el rango 4-70° de ángulo de 2 θ .

RESULTADOS

En la tabla I se pueden observar los resultados del contenido total de metales (Cr, Cu, Zn, As y Pb) para los diferentes niveles del sondeo estudiado, junto con los límites para metales en suelos establecidos por el Real Decreto 1310/1990, donde se establecen los límites

de algunos metales para considerar un suelo como contaminado.

En la tabla II están indicados los contenidos de los metales lixiviados, así como los límites establecidos en contenido de estos metales para aguas potables (WHO, 2004).

Muestra	Profundidad	Cr	Cu	Zn	As	Pb
AR1	0-2 cm	170	200	8680	150	8195
AR2	2-4 cm	185	265	8355	240	13550
AR3	4-6 cm	125	345	9240	295	20980
AR4	6-8 cm	150	485	12130	590	22650
AR5	8-10 cm	105	455	11410	555	21905
AR6	10-12 cm	180	415	10040	395	22090
AR7	12-14 cm	165	560	11170	1060	36015
AR8	14-16 cm	130	630	11005	1440	35460
AR9	16-18 cm	145	800	11410	2605	47805
AR10	18-20 cm	95	2055	27800	3455	59500
AR11	20-22 cm	45	1955	26835	3430	60615
AR12	22-24 cm	80	880	133290	355	8385
AR13	24-26 cm	100	430	129355	365	7389
AR14	26-28 cm	130	545	121560	585	7890
AR15	28-30 cm	65	1280	75425	835	12905
AR16	30-32 cm	90	880	16630	3840	53375
AR17	32-34 cm	115	800	17435	3520	49010
AR18	34-36 cm	125	745	19120	4010	59965
Límites	RD 1310/90	1000	1000	2500	n.e.	750

TABLA I. Contenido total de metales (en mg/kg) para los sedimentos de los diferentes niveles del sondeo estudiado, junto con los valores establecidos por el RD 1310/1990. (n.e. no establecido)

Muestra	Profundidad	Cr	Cu	Zn*	As	Pb
AR1	0-2 cm	<LD	200	380	<LD	1330
AR2	2-4 cm	<LD	190	260	<LD	3450
AR3	4-6 cm	<LD	210	260	<LD	3750
AR4	6-8 cm	<LD	210	245	<LD	3715
AR5	8-10 cm	<LD	200	248	<LD	3620
AR6	10-12 cm	<LD	205	285	<LD	3845
AR7	12-14 cm	<LD	185	270	<LD	4375
AR8	14-16 cm	<LD	120	210	4	4345
AR9	16-18 cm	<LD	78	165	11	3710
AR10	18-20 cm	<LD	10	8	<LD	2435
AR11	20-22 cm	<LD	16	220	<LD	1740
AR12	22-24 cm	<LD	8	195	<LD	415
AR13	24-26 cm	<LD	7	175	<LD	210
AR14	26-28 cm	<LD	12	110	<LD	355
AR15	28-30 cm	<LD	35	140	<LD	1340
AR16	30-32 cm	<LD	1480	164	<LD	4690
AR17	32-34 cm	<LD	1750	295	<LD	4815
AR18	34-36 cm	<LD	1500	350	<LD	4545
Valores	OMS	50	2000	3	10	10

TABLA II. Contenido de metales lixiviados (en µg/kg respecto al residuo seco) para los sedimentos de los diferentes niveles del sondeo estudiado, junto con los valores límite para aguas potables establecidos por la OMS. (*los valores para el Zn están expresados en mg/kg)

Los minerales identificados por DRX en las submuestras seleccionadas están indicados en la tabla III.

DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos para la concentración de los diferentes metales en profundidad exhiben un alto grado de variabilidad a escala centimétrica. Los contenidos de Cr, con valores que varían entre 45 y 185 mg/kg, son valores no muy alejados de los que se encuentran como promedio en la corteza terrestre (92 mg/kg en Rudnick y Gao, 2004). La distribución en el perfil es bastante homogénea aunque se observa una tendencia al alza en los 20 cm superiores, sin superar los valores límites establecidos para considerar un suelo como contaminado. La lixiviación de este metal es mínima ya que, cuando lo sometemos al test DIN, observamos que los resultados obtenidos están por debajo del límite de detección del ICP-MS, que es del orden de pocos µg/kg. El Cr normalmente se encuentra asociado a los óxidos residuales producidos en la parte superior de la mineralización de la Sierra.

La presencia de Cu es bastante más importante y problemática ya que sus valores totales en el sólido, en el rango 200-2055 mg/kg, exceden en algunos niveles los valores límite. También es importante remarcar que en los niveles donde hay más contenido de Cu total, hay menos Cu lixiviable. El Cu probablemente se encuentra ligado a la galena, que es uno de los minerales primarios que se encuentran en la mineralización de la zona minera.

Los valores de As que presenta son bastante elevados, oscilando entre 150 y 4010 mg/kg, muy por encima de los valores medios para la corteza terrestre (4.8 mg/kg en Rudnick y Gao, 2004). Estos datos están relacionados con la presencia de piritas arsenicales en los yacimientos del distrito minero de Cartagena-La Unión. La lixiviación de este elemento es bastante escasa, aunque su importante toxicidad hace que aún a niveles bajos sea considerado tóxico. Solamente tres de las submuestras estudiadas presentan lixiviación de As.

Los contenidos de Pb y Zn, metales usualmente beneficiados en los yacimientos de las mineralizaciones de la región, presentan en conjunto y en los distintos niveles, los valores más elevados. Esto nos permite explicar parte de su transferencia hacia el medio hídrico, por la presencia de diferentes especies minerales identificadas mediante difracción de rayos X. Los contenidos de Pb en el sólido son bastante elevados y exceden entre 10 y 100 veces los niveles para considerar el suelo como contaminado. En cuanto a la lixiviación, los valores obtenidos son muy elevados y muy por encima de los valores de la OMS para aguas potables. Los valores de los ensayos de lixiviación suponen unos porcentajes de solubilización de Pb bajos, alcanzando como máximo el 2 %. En el caso de Zn, los valores en los sedimentos son más elevados que los del Pb, y también se encuentran por encima de los límites para considerar el suelo contaminado por Zn. En cuanto a la

lixiviación de Zn, es muy importante en valores absolutos y también en el porcentaje respecto al total, ya que se llega a lixiviar en algunos niveles el 60 % del Zn que hay en la fracción sólida.

Si comparamos los valores de Pb con los de Zn, también se observa que donde hay valores más altos de Pb los valores de Zn son más bajos. Este aspecto está posiblemente relacionado con los ritmos de explotación, su beneficio y la rentabilidad de la extracción de uno u otro metal (Linares Martínez, 2005).

Lo que nos ayuda a interpretar la lixiviación de Pb es la composición mineralógica. Los niveles con presencia de jarosita, plumbojarosita y cerusita lixivian Pb, pero en menor cantidad que las submuestras que manifiestan la presencia de anglesita.

Como conclusión podemos destacar unos contenidos extraordinariamente elevados de metales en los sedimentos de las ramblas procedentes de las extracciones mineras del distrito de Cartagena-La Unión con unos potenciales de transferencia al medio hídrico muy variables dependiendo del metal considerado, oscilando desde unos valores alrededor del 2% para la mayoría de metales a un 60 % en el caso de Zn. La capacidad de transferencia también se halla mediatizada por las fases minerales secundarias neoformadas, que suponen un retardo o una reducción de la lixiviación de los metales pesados al medio hídrico.

AGRADECIMIENTOS

Este estudio ha sido realizado dentro del marco de los proyectos CGL2004-05963-C04 y CGL2007-66861-C04 del Plan Nacional de I+D+i del Ministerio de Educación y Ciencia. O. González-Fernández agradece también la beca BES2005-6810 del programa de Formación de Personal Investigador del Ministerio de Educación y Ciencia.

REFERENCIAS

- DIN 38414-S4 (1984): Schlamm und Sedimente, Bestimmung der Eluierbarkeit mit Wasser. DIN Deutsches Institut für Normung, Berlin.
- Gonzalez-Fernandez, O., Queralt, I., Carvalho, M.L. y Garcia, G. (2007): Elemental analysis of mining wastes by Energy Dispersive X-Ray Fluorescence (EDXRF). *Nuclear Instruments and Methods on Physics Research B*. 262, 1: 81-86.
- Linares Martínez, F. (2005): Juegos de estrategia y consecuencias inintencionadas: un modelo con resultados perversos de la crisis de la minería de Cartagena-La Unión*. *Papers Journal*, 75: 36-61.
- Moreno-Grau, S., Cascales-Pujalte, J.A., Martínez-García, M.J., Angosto, J.M. Moreno, J., Bayo, J., García-Sánchez, A. y Moreno-Clavel, J. (2002): Relationships between levels of lead, cadmium, zinc and copper in soil in settleable particulate matter in Cartagena. *Water, Air and Soil Pollution*, 137: 365-383.
- NRCS (Natural Resources Conservation Services) (2004): Soil Survey Laboratory Methods Manual. Version 4.0. Soil Survey Investigations report, N° 42, 735pp. <<http://soils.usda.gov/technical/lmm/>>
- Real Decreto 1310/1990 de 29 de octubre, por el cual se regula la utilización de los lodos de depuración en el sector agrario. (1990)
- Rudnick, L., Gao, S., (2004) Composition of continental crust: 1-64 en Holland, H.D. and Turekian, K. K., *Teatrise on Geochemistry*. Elsevier Books.
- World Health Organization (2004): *Guidelines for Drinking-water quality*. 515 p.

Mineral Muestra	Cuarzo	Calcita magnesiana	Yeso	Clorita	Moscovita	Kaolinita	Jarosita	Albita Cálcaica	Smithsonita	Plumbojarosita	Anglesita	Cerusita
AR1	x	x	x	x	x	x	x	x		x		x
AR5	x	x	x	x	x	x	x	x		x		x
AR9	x	x	x	x	x	x	x	x		x		x
AR11	x	x	x	x	x	x	x	x		x	x	x
AR 13	x	x	x	x	x	x		x	x			
AR 17	x	x	x	x	x	x		x			x	x

TABLA III. *Minerales presentes en las diferentes submuestras determinados por difracción de rayos X.*