

Evaluación del Fondo Geoquímico y Contribución de Fuentes de PM₁₀ en el Distrito Minero de Riotinto

/ ANA M. SÁNCHEZ DE LA CAMPA (1, 2*), YOLANDA GONZÁLEZ CASTANEDO (1), ROCÍO FERNÁNDEZ CAMACHO (1,3), JUAN CARLOS FERNÁNDEZ CALIANI (1, 3), DANIEL A. SÁNCHEZ-RODAS (1), ANTONIO ROMERO (4), ISABEL GONZÁLEZ DÍEZ (4), JESÚS D. DE LA ROSA (1, 3)

(1) CIQSO, Edificio Robert H Grubbs. Universidad de Huelva. Campus El Carmen. E21071 Huelva.

(2) ETSI, Universidad de Huelva, Campus La Rábida. E21819 La Rábida.

(3) Departamento de Geología. Facultad de Ciencias Experimentales. Universidad de Huelva. Campus El Carmen. E21071 Huelva.

(4) Departamento de Cristalografía, Mineralogía y Química Agrícola. Universidad de Sevilla Campus Reina Mercedes, Sevilla.

INTRODUCCIÓN

Durante los últimos años y como consecuencia del incremento del precio del cobre y otros metales, se están desarrollando distintos proyectos de reapertura de indicios mineros en la Faja Pirítica Ibérica, a los que hay que añadir otros activos en la actualidad (e.g. Minas Las Cruces y Aguas Teñidas).

Hoy en día, a diferencia de lo ocurrido entre los siglos XIX y XX, la actividad minera debe ajustarse a los principios de minería sostenible, los cuales incluyen un mejor uso del agua y energía, menor impacto en el medio ambiente y máxima explotación de los recursos. Por supuesto, no hay que olvidar la máxima rentabilidad social, no solamente durante el desarrollo de la explotación sino en el abandono de la misma.

Es evidente como durante los trabajos de extracción y tratamiento del mineral, se produce una importante emisión de partículas a la atmósfera, las cuales pueden impactar directamente en los núcleos poblacionales próximos, con el consabido empeoramiento de la calidad del aire.

En la Faja Pirítica, se han realizado distintos estudios sobre la geoquímica y contribución de fuentes tanto en PM₁₀ (Sánchez de la Campa et al., 2011), como en partículas sedimentables (Castillo et al. 2013) y mineralogía de las mismas (Fernández Caliani et al. 2013). Recientemente, Sánchez de la Campa et al. (2015), en un estudio geoquímico de PM₁₀ realizado entre los años 2012-2013 en Huelva Capital, Gerena y Nerva, se ha mostrado como la Metalurgia de Cu es la mayor fuente de elementos tóxicos, entre ellos As en comparación con las procedentes de la

minería activa (Gerena, Mina Las Cruces) o resuspensión de residuos mineros (Nerva).

En este trabajo se presenta la evolución geoquímica y contribución de fuentes del material particulado atmosférico (MPA) menor a 10 µm (PM₁₀) en el distrito minero de Riotinto (Faja Pirítica Ibérica), durante los años 2009 a 2013. A partir de este estudio se puede conocer el posible impacto del MPA procedente de los residuos mineros u otras fuentes en la calidad del aire de esta región.

Además, el estudio permite definir el fondo geoquímico del MPA con objeto de compararlo con los resultados que se registren después de la apertura.

METODOLOGÍA

Durante los años 2009 a 2013, se ha realizado el muestreo de PM₁₀ mediante un captador de alto volumen MCV ubicado en la azotea del Ayuntamiento del municipio de Nerva. El muestreo se ha realizado a razón de un filtro cada semana, obteniéndose un total de 292 filtros.

Los filtros de fibra de cuarzo fueron pesados con una balanza de plato ancho (SARTORIUS LA-130S-F) en condiciones estándares de temperatura y humedad relativa (T=20°C y HR=50%), con objeto de obtener la concentración de partículas muestreadas (PM₁₀).

Finalizada la pesada, se procedió al ataque químico y lixiviación de los filtros y posterior análisis instrumental mediante ICP-MS, ICP-OES, Cromatografía Iónica y Análisis Elemental de C. El tratamiento de las muestras seguido en este trabajo fue el descrito por Querol et al. (1996). Los

elementos traza fueron analizados mediante un equipo ICP-MS AGILENT 7500. Los metales mayoritarios se determinaron con un equipo ICP-OES ULTIMA 2 Yobin Ybon, y los iones (Cl⁻, NH₄⁺, NO₃⁻, SO₄²⁻ y NH₄⁺) se analizaron a través de Cromatografía Iónica con un instrumento DIONEX. Otros compuestos no analizados se obtuvieron indirectamente. Los contenidos de sílice y carbonato se calcularon estequiométricamente a partir de las concentraciones de Ca, Mg y Al, en base a ecuaciones experimentales obtenidas previamente ($3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 = \text{SiO}_2$; $1.5 \cdot \text{Ca} + 2.5 \cdot \text{Mg} = \text{CO}_3^{2-}$).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización Geoquímica

En la Tabla 1 se muestra la composición química promedio de PM₁₀ y desviación Standard en el periodo de estudio. La concentración promedio de PM₁₀ fue 27 µg/m³, en el rango alto de estaciones rurales de España y Andalucía (de la Rosa et al. 2010). Una agrupación simple de componentes químicos muestra que la mayor contribución de elementos y compuestos son de afinidad Crustal (42%), seguido por Compuestos Inorgánicos Secundarios (CIS, 25%), Cttotal (24%) y aerosol marino (9%). Dentro de los compuestos crustales destacan Al₂O₃ (1.1 µg/m³), seguido por Ca (0.6 µg/m³), Fe (0.4 µg/m³) y K (0.3 µg/m³). Los CIS llegan a alcanzar hasta 4.2 µg/m³ (sulfato: 2.3 µg/m³; nitrato: 1.4 µg/m³; y amonio: 0.5 µg/m³).

El aerosol marino está constituido por Na (0.8 µg/m³), Cl (0.6 µg/m³) y Mg (0.2 µg/m³). Finalmente, la concentración de Cttotal obtenido mediante un analizador elemental, alcanza hasta 4.1 µg/m³.

palabras clave: PM₁₀, Geoquímica, Faja Pirítica,

key words: PM₁₀, Geochemistry, Iberian Pyrite Belt.

Año	Promedio	SD
$\mu\text{g}/\text{m}^3$		
Nº muestras	292	
PM10	27,2	10,8
Ctotal	4,1	1,8
Corg	3,8	1,8
Cnm	4,6	2,1
CO_3^{2-}	1,4	1,0
SiO_2	3,2	3,0
Al_2O_3	1,1	1,0
Ca	0,6	0,5
K	0,3	0,7
Na	0,8	0,7
Mg	0,2	0,1
Fe	0,4	0,4
PO_4^{3-}	0,1	0,0
SO_4^{2-}	2,3	2,1
NO_3^-	1,4	1,1
Cl^-	0,6	0,9
NH_4^+	0,5	0,5
ng/m^3		
Li	0,39	0,42
Be	0,01	0,02
Sc	0,09	0,11
Ti	36,7	37,2
V	2,80	2,52
Cr	1,85	1,99
Mn	8,87	8,09
Co	0,19	0,17
Ni	1,73	1,46
Cu	6,39	4,64
Zn	23,6	16,6
Ga	0,54	0,96
Ge	0,05	0,10
As	1,13	1,11
Se	0,34	0,41
Rb	0,96	0,80
Sr	2,23	2,69
Y	0,19	0,21
Zr	1,59	2,20
Nb	0,11	0,12
Mo	2,42	10,8
Cd	0,15	0,19
Sn	0,62	0,39
Sb	0,37	0,28
Cs	0,05	0,05
Ba	13,4	17,3
REE	1,45	0,13
Hf	0,07	0,09
Ta	0,01	0,01
W	0,03	0,05
Tl	0,03	0,05
Pb	4,77	3,74
Bi	0,08	0,09
Th	0,08	0,09
U	0,04	0,04

Tabla 1. Composición Química de PM10 (años 2009-2013) en Nerva

De entre los elementos tóxicos se destaca las altas concentraciones relativas en V ($2.8 \text{ ng}/\text{m}^3$), Ni ($1.73 \text{ ng}/\text{m}^3$), Cu ($6.39 \text{ ng}/\text{m}^3$), Zn ($23.6 \text{ ng}/\text{m}^3$), As ($1.13 \text{ ng}/\text{m}^3$), Zr ($1.59 \text{ ng}/\text{m}^3$), REE ($1.45 \text{ ng}/\text{m}^3$) y Pb ($4.77 \text{ ng}/\text{m}^3$). En ningún caso se supera los niveles objetivos de metales y As, según 2004/107/CE para Ni, Cd y As ($20 \text{ ng}/\text{m}^3$, $5 \text{ ng}/\text{m}^3$, y $6 \text{ ng}/\text{m}^3$ respectivamente), y 2008/50/CE para Pb ($500 \text{ ng}/\text{m}^3$).

Desde un punto de vista estacional, las máximas concentraciones de elementos

con afinidad crustal coinciden con el verano, debido a la mayor resuspensión de suelos por sequedad y entrada de masas de aire norteafricanas, las cuales pueden suponer hasta un 30% de los días al año en la zona de estudio (de la Rosa et al., 2010). El aerosol marino se destaca sobre todo en el periodo invernal a partir del paso de frentes atlánticos, generalmente acompañados con lluvias.

Contribución de Fuentes

Se ha realizado un estudio de contribución de fuentes según Thurston y Spengler (1985), previo análisis de componentes principales y regresión multilínea, con objeto de cuantificar la contribución de las principales fuentes que participan en el material particulado atmosférico en la Faja Pirítica Ibérica. Los resultados totales se encuentran en la Fig. 1.

La mayor contribución viene definida por la resuspensión de residuos mineros antiguos y transporte a larga distancia de centros metalúrgicos próximos como por ejemplo el situado en el Estuario de los ríos Tinto y Odiel, próximos a Huelva capital ($9.2 \text{ ng}/\text{m}^3$ y 34%).

Aunque la presencia de elementos tóxicos en las escombreras mineras de la Faja Pirítica Ibérica es alta, la principal contribución al PM10 de estos elementos procedería también a partir del transporte a larga distancia desde la Metalurgia de Cu localizada en Huelva capital (Sánchez de la Campa et al., 2015).

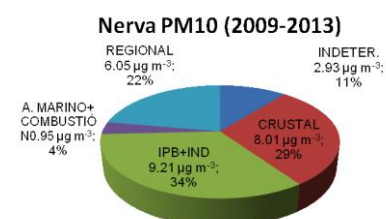


fig 1. Contribución de fuentes de PM210 (2009-2013) en Nerva.

Otra fuente principal es la crustal, formada por compuestos y elementos afines a silicatos, contribuyendo $8 \text{ ng}/\text{m}^3$ y 29% del total de la concentración. Le sigue la fuente regional, compuesta por CIS (sulfato, nitrato y amonio, $6 \text{ ng}/\text{m}^3$ y 22%). Finalmente, el aerosol marino y combustión de biomasa contribuye $0.95 \text{ ng}/\text{m}^3$ y 4%.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado entre los años 2009-2011 por el Ministerio de Ciencia e Innovación (proyecto CGL-2008-0270-C02/CLI y entre 2012-2013 por la Consejería de Medio Ambiente e Innovación, Ciencia y Empresas de la Junta de Andalucía (proyecto 10/2013/PC/00 y 2011 RNM 7800). Agradecemos al Ayuntamiento de Nerva y especialmente a Pedro Corbero y Esther Serrano por el apoyo técnico en el mantenimiento del muestreo de PM10 durante estos años.

REFERENCIAS

- Castillo S, de la Rosa J.D., Sánchez de la Campa A.M., González-Castanedo Y., Fernández-Callani J.C., Fernández-Camacho R., González I., Romero A. (2013): Contribution of mine wastes to atmospheric metal deposition in the surrounding area of an abandoned heavily polluted mining district (Rio Tinto mines, Spain). *Sci. Total Environ.*, **449**, 363-372.
- De la Rosa, J.D., Sánchez de la Campa, A.M., Alastuey, A., Querol, X., González Castanedo, Y., Fernández Camacho, R., Stein, A.F. (2010): Using geochemical maps in PM10 defining the atmospheric pollution in Andalusia (Southern Spain). *Atmos. Environ.*, **44**, 4595-4605.
- Fernández Callani J.C., de la Rosa J.D., Sánchez de la Campa A.M., González Castanedo Y., Castillo S. (2013): Mineral composition of atmospheric fallout impacting the Rio Tinto mining area (Spain) during episodes of high metal deposition. *Mineral. Mag.*, **77**, 2793-2810
- Querol, X., Alastuey, A., Lopez-Soler, A., Mantilla, E., and Plana, F. (1996): Mineral composition of atmospheric particulates around a large coal-fired power station. *Atmos. Environ.*, **30**, 3557-72.
- Sánchez de la Campa AM, de la Rosa JD, Fernández Callani JC, Gonzalez-Castanedo Y. (2011): Impact of abandoned mine wastes on atmospheric respirable particulate matter in the historic mining district of Rio Tinto (Iberian Pyrite Belt). *Environ. Res.*, **111**, 1018-1023.
- , Sánchez-Rodas D., González Castanedo Y., de la Rosa J.D. (2015): Geochemical anomalies of toxic elements and arsenic speciation in airborne particles from Cu mining and smelting activities: influence on air quality, *J. Haz. Mat.*, **291**, 18-27.
- Thurston, G.D. & Spengler, J.D. (1985): A quantitative assessment of source contribution to inhalable particulate matter pollution in Metropolitan Boston. *Atmos. Environ.*, **19**, 9-25.