

*Las explotaciones mineras se caracterizan por una importante contribución en el aire de partículas de diferente tamaño y composición derivadas de las actividades extractivas, transporte y tratamiento del mineral. En este trabajo se describen los principales métodos de estudios del material particulado atmosférico (mpa) con objeto de caracterizar la composición físico-química. El mpa procedente de la resuspensión de partículas finas de escombreras puede influenciar en la calidad de poblaciones próximas y en los diferentes ecosistemas y suelos próximos a la explotación minera.*

*The mining operations are characterized by a significant contribution in the air of particles of different size and composition derived from extractive activities, transportation and processing of ore. This paper describes the main methods of studies of atmospheric particulate matter in order to characterize the physical-chemical composition. The atmospheric particulate matter derived from resuspension of fine particles of tailings can influence the quality of populations in proximity and the different ecosystems and soils near the mining.*

# Contaminación Atmosférica de Material Particulado Provocada por la Extracción Minera

/ JESÚS D. DE LA ROSA

Unidad Asociada CSIC-UHU Contaminación Atmosférica, Departamento de Geología, Universidad de Huelva. Campus Universitario del Carmen. 21071 Huelva.

## INTRODUCCIÓN

Durante los últimos años, el material particulado atmosférico (mpa) ha suscitado un gran interés debido a su impacto en la salud humana (e.g. Dockery et al., 1993), y ecosistemas y cambio climático (IPCC, 2001).

Según la Sociedad Meteorológica Americana, se define partícula atmosférica como cualquier componente de la atmósfera constituido de materia sólida o líquida. (American Meteorological Society, 2000). También se emplean otros términos tales como polvo atmosférico y aerosol.

El origen del mpa es variado, aunque en el último siglo ha destacado la procedencia antrópica debido a los procesos de combustión derivados de la industria y tráfico. Sin embargo, en el pasado las erupciones volcánicas y crisis climáticas globales han jugado un papel importante en la contribución del mpa a la atmósfera, provocando un incremento de la suspensión del mpa en forma de tormentas de arena (Goudie y Middleton, 2001). Según IPCC (2001), la contribución natural del material particulado atmosférico es mayor que la contribución antrópica (industrias y tráfico), aunque la composición química de estos últimos son más perjudiciales para la salud.

El mpa derivado de las explotaciones mineras se considera antropogénico, al

intervenir el hombre en su origen. Además se trata de partículas primarias, ya que son emitidas como sólidos a la atmósfera. Sin embargo, también hay que destacar como dentro de los complejos mineros se pueden localizar plantas de concentración del elemento de interés ó fundiciones, los cuales además generan emisiones canalizadas de gases y partículas de tamaño de grano fino. Durante el tratamiento del mineral a alta temperatura, y en especial los sulfuros, se produce SO<sub>2</sub> y partículas secundarias con altas concentraciones en metales.

En comparación con las zonas industriales dedicadas a la transformación química ó petroquímica, las explotaciones mineras se caracterizan por un importante movimiento de materias primas, caracterizadas por anomalías geoquímicas importantes en elementos de interés. El movimiento de mineral y su tratamiento en plantas de reducción de tamaño de grano provoca una alta concentración de partículas en suspensión derivadas de la resuspensión por el viento, movimiento con vehículos pesados y cintas transportadoras, entre otros.

Durante las operaciones de voladura, extracción, movimiento y tratamiento de mineral se produce una importante contribución de material particulado atmosférico en la zona próxima a la mina. El mpa procedente de la resuspensión de partículas finas de escombreras puede influenciar también en la calidad de las

zonas urbanas y en los suelos localizadas en las proximidades de la explotación minera. Desde un punto de vista composicional, las partículas poseen una composición muy parecida a las paragenesis minerales de la mena en explotación.

Con objeto de garantizar la calidad del aire a las poblaciones situadas en los entornos de las explotaciones mineras, los distintos gobiernos elaboran leyes muy restrictivas en relación a la emisión e inmisión del mpa. En 1996 se publica la directiva 96/62/CE sobre evaluación y gestión de la calidad del aire ambiente, de la cual nacen a su vez distintas directivas hijas sobre los límites de concentraciones en PM<sub>10</sub> y Pb en PM<sub>10</sub> (1999/30/CE), y límites objetivos de concentración de As, Ni, Cd y Hg en PM<sub>10</sub> (2004/107/CE).

En la Comunidad Autónoma de Andalucía, y con objeto de controlar las emisiones no canalizadas procedente de actividades industriales, portuarias o mineras pulverulentas, se ha creado el Decreto 151/2006, de 25 de julio de 2006, por el que se establecen los valores límite y la metodología a aplicar en el control de las emisiones no canalizadas de partículas por las actividades potencialmente contaminadoras de la atmósfera.

En este trabajo se describirán las técnicas de estudios del mpa en explotaciones mineras y en zonas urbanas próximas. Además se mostrarán ejemplos

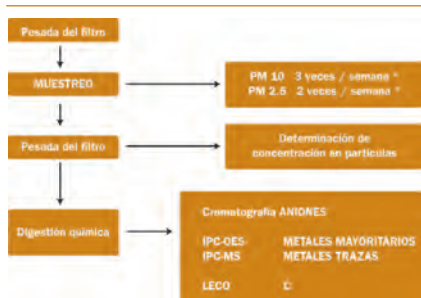
**palabras clave:** Material Particulado Atmosférico, Geoquímica, Mineralogía, Explotaciones Mineras.

**key words:** Atmospheric Particulate Matter, Geochemistry, Mineralogy, Mining

de estudios del mpa de zonas próximas a actividades mineras.

### METODOLOGÍA DE ESTUDIO

En la *Figura 1* se encuentra un esquema metodológico clásico descrito en Querol et al. (2002) y aplicado en el Estudio y Evaluación de la Contaminación Atmosférica por mpa en España, el cual puede usarse a otras zonas de estudios, incluyendo las sometidas a la influencia minera. A continuación se describe cada uno de los apartados principales.



*Fig. 1.* Esquema metodológico seguido en el "Estudio y Evaluación de la Contaminación Atmosférica por mpa en España" (Querol et al. 2002).

### Muestreo

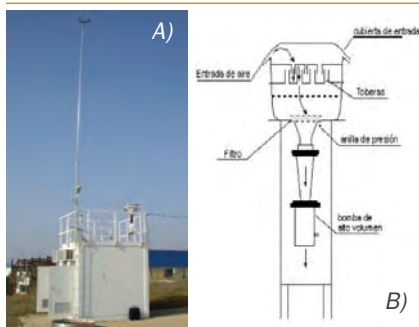
Los estudios relacionados con el material particulado atmosférico se centran en la determinación de niveles de partículas gruesas (sedimentable, partículas totales en suspensión -PTS-, e inferiores a 10  $\mu\text{m}$ ,  $\text{PM}_{10}$ ) y finas (inferiores a 2.5  $\mu\text{m}$ ,  $\text{PM}_{2.5}$ ). Estudios epidemiológicos recientes relacionan distintas afecciones pulmonares y cardiovasculares con partículas ultrafinas, de ahí el interés del estudio de estas partículas en la actualidad (Araujo et al., 2008).

Una de las etapas principales del análisis de las propiedades físico químicas del mpa es el muestreo, mediante el cual se obtiene una muestra representativa en un rango de tamaños deseado, y permitiendo separar las partículas del aire (Finallyson-Pitts y Pitts 1999). Existen diversos métodos de muestreo basados en la filtración, sedimentación gravitacional y centrifugación, impacto inercial, difusión intercepción y precipitación térmica o electrostática. La elección de uno u otro va a depender del tamaño de las partículas, el objetivo y la frecuencia del muestreo.

Los filtros más usados en el muestreo del mpa son de membrana, fibras y poros, y el tipo de material empleado en los filtros normalmente son de fibras de cuarzo, teflón, nylon y celulosas, fibra de vidrio y policarbonato. Los filtros son incorporados entre el cabezal de corte y la bomba de aspiración en un

portafiltros de un captador. Los captadores se dividen según el volumen de aspiración (alto y bajo volumen). La utilización de los filtros de fibra de cuarzo permite cuantificar fases solubles (cloruros, nitratos y amonio), no determinables mediante filtros de celulosa.

El muestreo se realiza en cabinas de medida de la calidad del aire especialmente ubicadas y acondicionadas. Además del mpa se determinan parámetros meteorológicos y gases contaminantes. Un ejemplo de una estación de muestreo de se encuentra en la *Figura 2A*, localizada en Guillena (Sevilla) con objeto de controlar la posible incidencia sobre la calidad del aire de la Mina de Los Frailes (Faja Pirítica).



*Fig. 2.* A) Cabina de Control de la Calidad del Aire de Guillena, perteneciente a la Mina de Los Frailes. B) Esquemas de un equipo de captación de alto volumen usados para el muestreo de partículas.

### Medidas de las características físicas

Los captadores de alto volumen son los equipos de referencia más usados, al recoger una importante cantidad de muestra por lo que se puede obtener hasta pequeñas concentraciones de elementos y compuestos (hasta ultratrazas), así como determinar niveles gravimétricos (*Fig. 2B*). A diferencia de los captadores de medio y bajo volumen, los caudales de muestreos oscilan entre 30 y 68  $\text{m}^3/\text{hora}$ .

Para el muestreo de mpa de un diámetro determinado (por ejemplo  $\text{PM}_{10}$ ,  $\text{PM}_{10}\text{-PM}_{2.5}$  ó  $\text{PM}_{2.5}$ ) se utiliza una precámara antes de llegar al filtro con unas toberas dispuestas de tal forma que solamente permiten el paso de partículas del tamaño deseado. Normalmente las partículas no deseadas se adhieren a una fina capa de vaselina. El tamaño de los filtros también es variable y depende de los cabezales de corte (filtros de redondos de 150 mm de diámetro y rectangulares de 203 x 254 mm).

### Medida de la composición química y mineralógica

Uno de los aspectos de interés del estu-

dio del material particulado atmosférico es realizar una caracterización geoquímica de compuestos y elementos inorgánicos y orgánicos mediante técnicas multielementales tales como ICP-MS (metales trazas y ultratrazas), ICP-OES (metales mayoritarios y trazas), Cromatografía Iónica (iones), Analizador Elemental (C total), y HPLC y GC-MS (compuestos orgánicos) (Querol et al., 2002).

Previo al análisis mediante la técnica instrumental, es necesario realizar un tratamiento químico para las muestras de mpa en suspensión y sedimentables.

En el caso de partículas en suspensión muestra, una porción del filtro (entre 100 / 400  $\text{cm}^2$ ) se ataca en medio ácido (2.5 ml  $\text{HNO}_3$  : 5 ml HF : 2.5 ml  $\text{HClO}_4$ ) en containers SAVILLEX de 60 ml para determinar las concentraciones de los elementos de interés asociados a las fases insolubles. Además de la digestión total, se realiza una lixiviado mediante agua de-ionizada (grado mil-Q) de aproximadamente 75  $\text{cm}^2$  de filtro para la determinación de aniones y cationes solubles.

En las muestras de partículas sedimentables se determina inmediatamente después del muestreo pH, conductividad y alcalinidad mediante un analizador de pH y conductividad. Una vez obtenidos estos parámetros, las partículas son filtradas con el objetivo de separar las fracciones soluble e insoluble de cada una de las muestras.

Existen elementos y compuestos que no pueden ser determinados directamente debido a la naturaleza del filtro. El contenido en carbonato y sílice se determina estequiométricamente a partir de los contenidos de Ca, Mg y Al, en base a ecuaciones experimentales obtenidas previamente ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 = \text{SiO}_2$ ;  $1.5\text{Ca} + 2.5\text{Mg} = \text{CO}_3^{2-}$ ). Los niveles de carbono no mineral se obtienen de la diferencia entre el carbono total y el carbono en carbonatos. Finalmente el sulfato marino se determina también estequiométricamente a partir de las relaciones de Na y Cl en agua marina.

Otra técnica que permite estudiar las partículas atmosféricas de forma rápida y eficaz es el Microscopio Electrónico de Barrido (Scanning Electron Microscope, SEM). Si se usa conjuntamente con un Espectrómetro de Energía Dispersiva (EDS), además de conocer la forma y tamaño de la partícula, se puede determinar la composición química de elementos mayorita-

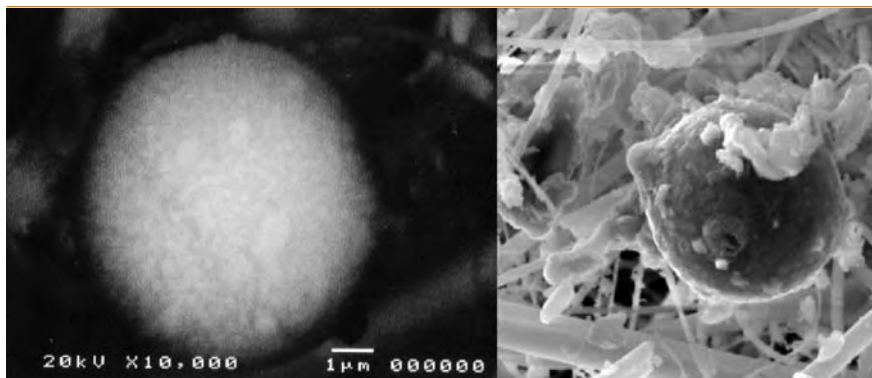


Fig 3. Imagen de electrones retrodispersados de una partículas de óxido de Fe redondeada e imagen de electrones secundarios de una partícula de Cobre metálico de 2.5 µm de diámetro.

rios. No se trata de una técnica destructiva ya que la muestra se bombardea con un haz de electrones de 50 nm, creándose una variedad de interacciones de las que se destacan tres: a) Electrones Secundarios, b) Electrones Retrodispersados, y c) Rayos X:

En la Figura 3 se muestran dos ejemplos de imágenes obtenidas con un SEM-EDS de mpa pertenecientes a Huelva capital, influenciada por el impacto de las emisiones de una industria dedicada a la Metalurgia del Cobre, la cual emplea sulfuros polimetálicos como materia prima.

La caracterización mineralógica se realiza principalmente mediante Difracción de Rayos X (DRX). La determinación del tipo de minerales de la arcilla junto con el estudio de retro trayectorias y orígenes de masas de aire ha servido para conocer las áreas fuentes del mpa nor-teafricano (Avila et al., 1997).

#### Orígenes de masas de aire y dispersión

La aplicación reciente de imágenes obtenidas mediante satélites y algoritmos de predicción han permitido el desarrollo de nuevas técnicas en el estudio del origen de las masas de aire con mpa. En la Península Ibérica, la intrusión de masas de aire con concentraciones altas de mpa procedente de los desiertos del Sáhara y Sahel son muy frecuentes (Rodríguez et al. 2002). Estas partículas pueden generar una calidad del aire negativa debida a causas naturales, por ello es necesario caracterizarlas y poder discriminarlas de las contribuciones locales (Escudero 2007).

Los principales modelos empleados son TOMS (Herman et al., 1997) <http://toms.gsfc.nasa.gov/>), HYSPLIT (Draxler and Rolph, 2003), <http://www.arl.noaa.gov/ready/open/hysplit4.html>), SeaWiFS (McClain et al., 1998), <http://oceancolor.gsfc.nasa.gov/>

SeaWiFS/), SKIRON (Kallos et al., 1997, <http://forecast.uoa.gr/>), y NAAPS (Naval Research Laboratory, <http://www.nrlmry.navy.mil/aerosol/>).

La determinación del alcance y cuantificación de la dispersión del mpa generada en zonas mineras y su impacto en otras zonas rurales y urbanas mediante la aplicación de modelos de dispersión es de gran interés. Los modelos de dispersión principales son eulerianos y lagrangianos destacando entre otros ALOHA (<http://www.epa.gov/emergencies/content/cameo/aloha.htm>) y HYSPLIT (<http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html>).

#### EJEMPLOS DE IMPACTO DE EXPLOTACIONES MINERAS

En los últimos años se han iniciado estudios enfocados a evaluar el impacto del material mpa derivado de los residuos mineros en suelos y plantas. En concreto, Ekosse et al. (2004) han estudiado la afección de los suelos por mpa procedentes de una mina de Cu-Ni en Botswana. Macdonald et al. (2004) han iniciado investigaciones sobre la influencia de suelos ricos en pirita como fuente de SO<sub>2</sub> a la atmósfera.

La caracterización físico-química del mpa derivado de zonas mineras son de gran interés ya que los residuos mineros acumulados en las escombreras pueden ser una fuente principal de mpa que es susceptible de pasar a la atmósfera, y según su tamaño, transportarse a larga distancia. Este material puede impactar la salud de la población y en los ecosistemas de la zona, a la que le puede llegar por las vías normales (inhalación, ingestión y contacto dérmico), y producir según el caso y la solubilidad, tamaño y reactividad de las partículas, distintas patologías. Estudios de este tipo son escasos y especialmente si se trata de un área minera. A este respecto cabe señalar los trabajos de Helios-Rybicka (1996),

Adamo et al. (1996), Thornton (1996), Fernández Caliani & Galán (1996), Donisa et al. (2000), Aragón et al. (2000), González, (2003), González et al. (2004) de los que se deduce que grandes cantidades de partículas son liberados e introducidos en el ambiente (aire, agua, suelo) a partir de residuos mineros y fundiciones, creando graves problemas de contaminación.

Uno de los mejores ejemplos del estudio del impacto del mpa derivado de explotaciones mineras se ha documentado en España durante el año 1998 a partir de la rotura del dique de contención de la balsa de residuos mineros de la Mina de Aznalcollar (Querol et al., 1999, 2000). Durante las operaciones de retirada de lodos tóxicos del Río Guadiamar se mostró como además de altas concentraciones de partículas totales en suspensión (PTS), se produce superaciones de la composición de ciertos elementos mayores y trazas de hasta dos órdenes de magnitud, destacando 2 ng m<sup>-3</sup> en Ag, Cd, Sn y Tl, 10 ng m<sup>-3</sup> en Ni, 100 ng m<sup>-3</sup> en Mn, 200 ng<sup>-3</sup> m en As y Cu, y 450 ng m<sup>-3</sup> en Pb y Zn (Querol et al., 2000).

#### REFERENCIAS

Adamo, P., Dudka, S., Wilson, M.J., McHardy, W.J. (1996): *Chemical and mineralogical forms of Cu and Ni in contaminated soils from the Sudbury mining and smelting region, Canada, Environmental Pollution* 91, 11-19.

American Meteorological Society (2000): *Glossary of Meteorology, 2nd Edition, 855 pp.*

Aragón, A., Torres, G., Monroy, M., Luszczewki, A. & Leyva R. (2000): *Scanning electron microscope and statistical analysis of suspended heavy metal particles in San Luis Potosi, Mexico, Atm. Env.* 34, 4103-4112.

Araujo, J. A., Barajas, B., Kleinman M., Wang, X., Bennett, B.J., Gong, K.W., Navab, M., Harkema, J., Sioutas, C. Lulis, A.J. & Nel, A.E. (2008): *Ambient particulate pollutants in the ultrafine range promote early atherosclerosis and systemic oxidative stress. Circ. Res.* 102, 589-596.

Avila, A., Queralt-Mitans, I. & Alarcon, M. (1997): *Mineralogical composition of African dust delivered by red rains over northeastern Spain, J. Geoph. Res.* 102, 21977-21996.

Dockery, D.W., Pope, C.A., Xu, X., Spengler, J.D., Ware, J.H., Fay, M.E., Ferris, B.G. &

- Speizer, F.E. (1993): An association between air pollution and mortality in six U.S. cities, *N. Engl. J. Med.* 329, 1753-1759
- Donisa, C., Mocanu, R., Steinnes, E. & Vasu, A. (2000): Heavy metal pollution by atmospheric transport in natural soils from the northern part of Eastern Carpathians, *Water Air Soil Poll.* 120, 347-358.
- Draxler R.R. & Rolph G.D. (2003): HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) Model access via NOAA ARL READY Website (<http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html>). NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD.
- Ekosse, G., van den Heever, D.J., de Lager L. & Totolo O. (2004): Environmental chemistry and mineralogy of particulate air matter around Selebi Phikwe nickel-copper plant, Botswana, *Min. Eng.*, 17, 349-353.
- Escudero, M., Querol, X., Avila, A., & Cuevas, E. (2007): Origin of the exceedances of the european daily pm limit value in regional background areas of Spain, *Atm. Env.* 41, 730-44.
- Fernández Caliani, J.C. & Galán, E. (1996): Impacto ambiental de la minería en el devenir histórico de la comarca de Río Tinto (Huelva), *Geogaceta* 20, 1168-1169.
- Finlayson-Pitts, B.J. & Pitts, J.N. (1999): Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments, and Applications, Academic Press 969 pp.
- González, I. (2003): Impacto ambiental provocado por la extracción de minerales, en: Galán E. (Ed.) *Mineralogía Aplicada*, 223-249.
- \_, Romero, A. & Galán, E. (2004): Environmental aspects of waste dumps at the Peña de Hierro Mine (Iberian Pyrite Belt SW Spain), en: Pecchio, M., Andrade, F.R., D'Agostino, L.Z., Kahn, H., Sant Agostino, L.M., & Tasinari, M.I. (Eds.), *Applied Mineralogy: Developments in Science and Technology*, Volumen I, 419-422.
- Goudie, A.S. & Middleton, N.J. (2001): Saharan dust storms: nature and consequences, *Earth Sc Rev* 56, 179-204.
- Helios Rybicka, E. (1996): Impact of mining and metallurgical industries on the environment in Poland. *App. Geoch.* 11, 3-9.
- Herman, J.R., Bhartia, P.K., Torres, O., Hsu, C., Seftor C. & Celarier, E. (1997): Global distribution of UV-absorbing aerosols from Nimbus7/TOMS data, *J Geophys. Res.* 201, 16911-22.
- IPCC (2001): Intergovernmental Panel on Climate Change. En: Houghton, J.T., Ding, Y., D.J. Griggs, M. Noguer, P.J. Van del Liden & D. Xiaosu (Eds.), *Third Assessment Report Cambridge University Press, UK*, 944 pp.
- Kallos G., Kotroni V., & Lagouvardos K. (1997): The regional weather forecasting system SKIRON: an overview. *Proceedings of the Symposium on Regional Weather Prediction on Parallel computer Environments. University of Athens, Greece*, 109-122.
- Macdonald, B.C.T, Denmead, O.T., White, I. & Melville, M.D. (2004): Natural sulfur dioxide emissions from sulfuric soils, *Atm. Env.* 38,1473-1480.
- McClain C.R., Cleave M.L. & Feldman G.C. (1998): Science quality SeaWiFS data for global biosphere research, *Sea Technology* 39 (9), 10-16.
- Querol, X., Alastuey, A., López-Soler, A., Plana, F., Mesas, A., Ortiz, L., Alzaga, R., Bayona, J.M., de la Rosa, J. (1999): Physico-chemical characterisation of atmospheric aerosols in a rural area affected by the aznalcollar toxic spill, south-west Spain during the soil reclamation activities, *Sci. Tot. Env.* 242, 89-104.
- \_, \_ & \_ (2000): Levels and chemistry of atmospheric particulates induced by a spill of heavy metal mining wastes in the Doñana area, Southwest Spain, *Atm. Env.* 34, 239-253
- \_, \_ , Rodríguez S., Viana M.M., Artiñano B., Salvador P., Mantilla E., Santos S.G.D., Patier R.F., de la Rosa J.D., Sánchez de la Campa A.M. & Menéndez M. (2002): Estudio y Evaluación de la Contaminación Atmosférica por material particulado en España, *Ministerio de Medio Ambiente*, 555 pp.
- Rodríguez S., Querol X., Alastuey A. & Mantilla E. (2002): Origin of high summer PM10 and TSP concentrations at rural sites in Eastern Spain, *Atm. Env.* 36, 3101-3112
- Thornton, I. (1996): Impacts of mining on the environment; some local, regional and global issues, *Appl. Geoch.* 11, 355-361.