

# Datos Químicos y Mineralógicos Preliminares de las Partículas Atmosféricas Sedimentables en la Cuenca Minera de Riotinto (Huelva)

/ JUAN CARLOS FERNÁNDEZ-CALIANI (1,2\*), JESÚS D. DE LA ROSA (1,2), ANA M. SÁNCHEZ DE LA CAMPA (2), YOLANDA GONZÁLEZ-CASTANEDO (2), ISABEL GONZÁLEZ (3), ANTONIO ROMERO (3), EMILIO GALÁN (3)

(1) Departamento de Geología. Facultad de Ciencias Experimentales. Universidad de Huelva. Campus de El Carmen s/n. 21071, Huelva (España)

(2) Unidad Asociada CSIC-Universidad de Huelva "Contaminación Atmosférica" Centro de Investigación de Química Sostenible. Campus de El Carmen s/n. 21071, Huelva (España)

(3) Departamento de Cristalografía, Mineralogía y Química Agrícola. Facultad de Química. Universidad de Sevilla. 41012, Sevilla (España)

## INTRODUCCIÓN.

Las intensas actividades extractivas y metalúrgicas que se han desarrollado en la comarca de Riotinto (Huelva), especialmente desde mediados del siglo XIX, han generado un espacio minero muy degradado, con voluminosas escombreras y extensos terreros, innumerables diques y balsas, y profundas cortas a cielo abierto (Fig. 1). Estos pasivos ambientales afectan a la calidad del agua, suelo y aire de la comarca minera, y pueden representar un riesgo para los ecosistemas y la calidad de vida de sus habitantes (Fernández-Caliani, 2008). Es bien conocida la carga contaminante de metales pesados que soportan las aguas ácidas del río Tinto (e.g. Galán et al., 2003; Olías et al., 2006), y los suelos del entorno (Rufo et al., 2007; López et al., 2008). Sin embargo, actualmente se desconocen los niveles y composición del material atmosférico particulado, a pesar del impacto que puede tener sobre la salud de las personas y ecosistemas. En este trabajo se avanzan los primeros resultados sobre la composición mineralógica y las concentraciones totales de metales de las partículas sedimentables en la cuenca minera de Riotinto.

## MATERIAL Y MÉTODOS.

El muestreo de deposición total se realizó cada 15 días, entre marzo y julio de 2009, mediante 4 captadores de partículas sedimentables MCV, modelo PS, emplazados en una explotación agrícola (Río Tinto Fruit), en el entorno de las escombreras mineras (cementerio), y en una zona urbana (Ayuntamiento y Centro de Transportes de Nerva).

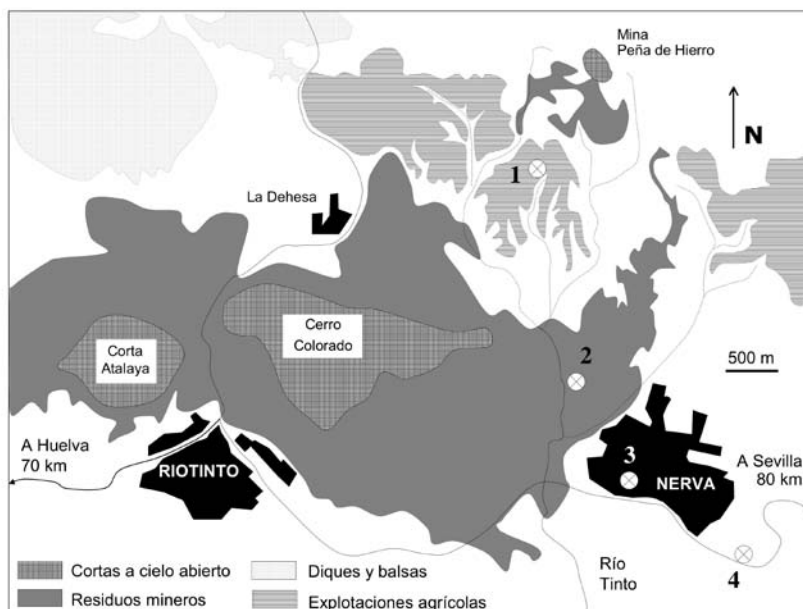


fig 1. Localización de los captadores de partículas atmosféricas sedimentables en el área minera de Riotinto: 1 (Río Tinto Fruit); 2 (Cementerio civil); 3 (Ayuntamiento de Nerva); 4 (Centro de Transportes).

Una vez recogidas las muestras, se procedió inmediatamente al filtrado de las partículas mediante filtros de microfibras de cuarzo MUNKTELL, de 0,45 µm de poro y 47 mm de diámetro.

Antes del ataque químico de los filtros, se determinó la concentración total de partículas, previo acondicionamiento de los filtros a T y HR estándar. El tratamiento químico seguido está basado en Querol et al., (2001), consistente en una digestión ácida total, y posterior análisis por ICP-OES de elementos mayoritarios y trazas de la fracción insoluble.

La identificación de las fases cristalinas mayoritarias se realizó por DRX (método de polvo), mientras que el estudio textural de las partículas y el reconocimiento de las fases accesorias se llevó a cabo por SEM-EDS sobre imágenes de electrones secundarios y retrodispersados.

## RESULTADOS PRELIMINARES.

Las partículas sedimentables (PS) presentan morfologías y dimensiones muy variables. En general, predominan las partículas con formas irregulares, de tamaño medio inferior a 10 µm, si bien

MUESTRAS	Fs	Qtz	Fd	Gt
AYUN-159	72	21	7	n.d.
AYUN-160	70	16	8	6
AYUN-168	67	25	8	n.d.
CEM-161	54	32	10	<5
CEM-169	47	37	13	<5
CTN-162	43	35	18	<5
CTN-170	40	45	14	<5
RTF-171	35	42	15	8

**Tabla 1.** Composición mineralógica (% en peso) de las partículas atmosféricas sedimentables de algunas muestras seleccionadas aleatoriamente. Abreviaturas: Fs (filosilicatos); Qtz: cuarzo; Fd (feldespatos); Gt (goethita); n.d. (no detectado).

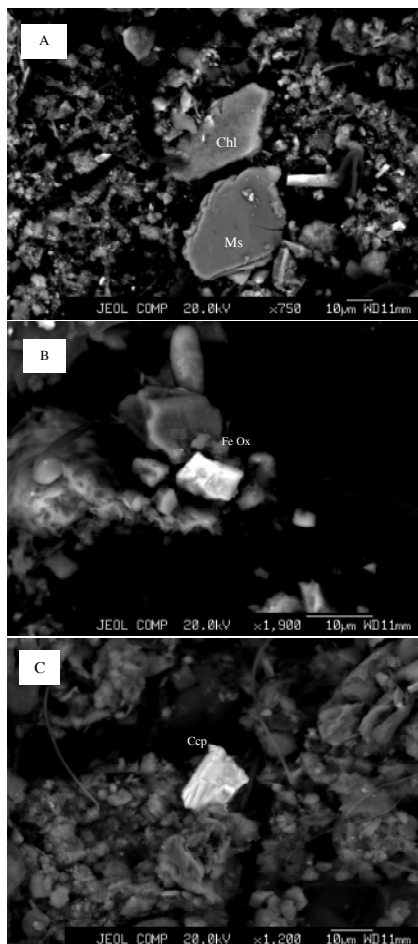
pueden observarse cristales y granos minerales de hasta 100  $\mu\text{m}$ .

La composición mineralógica cualitativa del material particulado es relativamente sencilla y homogénea (Tabla 1). No obstante, se ha observado una cierta variabilidad en la abundancia de las fases cristalinas mayoritarias, según la localización de los captadores.

Las muestras estudiadas están compuestas esencialmente por filosilicatos (moscovita, biotita, clorita y caolinita), cuarzo y feldespatos. En algunos casos, también aparecen cantidades significativas de goethita (hasta 8%). El material particulado sedimentable en el núcleo poblacional de Nerva (Ayuntamiento) contiene una mayor proporción de filosilicatos (67-72%) que el resto de los emplazamientos estudiados (35-54%).

Los minerales accesorios más comunes son: barita, zircón, ilmenita, rutilo, titanita y monacita. Además, se han detectado por SEM-EDS (Fig. 2) algunas partículas de sulfuros metálicos, particularmente pirita y calcopirita, así como algunos agregados de óxidos de hierro con trazas de metaloides, principalmente Sb y Bi. Algunos cristales de pirita se encuentran pseudomorizados por hematites. Por último, también se han observado fases no cristalinas esféricas, con superficies lisas, que probablemente corresponden a partículas de combustión, así como numerosos granos de polen.

La concentración de PS (Tabla 2) en el entorno de las escombreras (65,9  $\text{mg}/\text{m}^2$  día) es mayor que en el núcleo urbano de Nerva (40-50  $\text{mg}/\text{m}^2$  día) y en la zona agrícola (37,2  $\text{mg}/\text{m}^2$  día).



**Fig. 2.** Imágenes de electrones retrodispersados de las partículas sedimentables. A) Cristales subidiomorfos de clorita (Chl) y moscovita (Ms); B) cristal de pirita pseudomorizado por óxidos de hierro (Fe Ox); C) cristal de calcopirita (Ccp).

Las concentraciones totales de metales también fueron superiores en las proximidades de los residuos mineros, en comparación con las zonas urbana y agrícola, destacando 1,47  $\mu\text{g Al}/\text{m}^2$  día, 1,31  $\mu\text{g Fe}/\text{m}^2$  día, 0,41  $\mu\text{g K}/\text{m}^2$  día, 0,23  $\mu\text{g Ca}/\text{m}^2$  día y 0,19  $\mu\text{g Mg}/\text{m}^2$  día.

Entre los emplazamientos muestreados, sólo en el entorno de las escombreras mineras se han detectado apreciables concentraciones de metales pesados potencialmente tóxicos, tales como 0,03  $\mu\text{g Zn}/\text{m}^2$  día, 0,02  $\mu\text{g Pb}/\text{m}^2$  día y 0,02  $\mu\text{g Cu}/\text{m}^2$  día, si bien estas concentraciones se encuentran por debajo de los niveles habituales de la zona peri-industrial de Huelva (De la Rosa et al., in prep.).

#### AGRADECIMIENTOS.

Este trabajo ha sido financiado por los proyectos CGL2008-06270-C02-02/CLI del Ministerio de Ciencia e Innovación, y

Captador	1 (RTF)	2 (CEM)	3 (AYU)	4 (CTN)
PS ( $\text{mg}/\text{m}^2$ día)	37,2	65,9	40,0	49,8
$\mu\text{g}/\text{m}^2$ día				
Al	0,89	1,47	1,14	1,35
Ba	0,01	0,06	0,01	0,02
Ca	0,11	0,23	0,23	0,28
Cu	<0,01	0,02	0,01	0,01
Fe	0,51	1,31	0,66	0,87
K	0,26	0,41	0,29	0,37
Mg	0,13	0,19	0,18	0,21
Mn	0,06	0,01	0,01	0,02
Na	0,07	0,12	0,10	0,18
Pb	<0,01	0,02	<0,01	0,02
Ti	0,07	0,13	0,09	0,13
Zn	0,05	0,03	0,02	0,09

**Tabla 2.** Concentración de partículas sedimentables (PS) y composición química media (10 muestras por captador) de elementos seleccionados.

2009-RNM 5163M de la Consejería de Innovación, Ciencia y Empresa de la Junta de Andalucía. Los análisis químicos se han realizado en el Laboratorio de Investigación y Control Agroalimentario (LICAH-CIDERTA) de la Universidad de Huelva.

#### REFERENCIAS.

- Fernández-Caliani, J.C. (2008): Una aproximación al conocimiento del impacto ambiental de la minería en la Faja Pirítica Ibérica. *Macla*, **10**, 24-28.
- Galán, E., Gómez-Ariza, J.L., González, I., Fernández-Caliani, J.C., Morales, E., Giráldez, I. (2003): Heavy metal partitioning in river sediments severely polluted by acid mine drainage in the Iberian Pyrite Belt. *Appl. Geochem.*, **18**, 409-421.
- López, M., González, I., Romero, A. (2008): Trace elements concentration of agricultural soils affected by sulphide exploitation (Iberian Pyrite Belt, SW Spain). *Env. Geol.*, **54**, 805-818.
- Ollas, M., Cánovas, C.R., Nieto, J.M., Sarmiento, A.M. (2006): Evaluation of the dissolved contaminant load transported by the Tinto and Odiel rivers (South West Spain). *Appl. Geochem.*, **21**, 1733-1749.
- Querol X., Alastuey A., Rodríguez S., Plana F., Ruiz C.R., Cots N., Massagué G., Puig O. (2001): PM10 and PM2.5 source apportionment in the Barcelona Metropolitan Area, Catalonia, Spain. *Atm. Env.*, **35**, 6407-6419.
- Rufo, L., Rodríguez, N., Amils, R., De La Fuente, V., Jiménez-Ballesta, R. (2007): Surface geochemistry of soils associated to the Tinto river (Huelva, Spain). *Sci. Total Env.*, **378**, 223-227.