

Influencia del Material Particulado Atmosférico, Derivado de Residuos Mineros, en la Calidad del Aire y de los Suelos en la Comarca de Riotinto (Huelva)

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

(1) Dpto. Cristalografía, Mineralogía y Química Agrícola. Facultad de Química. Universidad de Sevilla. 41071 Sevilla (España)

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

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

El área de Riotinto (Huelva), está afectada desde hace siglos por una actividad minera, que ha originado anomalías geoquímicas en algunos de los suelos agrícolas cercanos. El drenaje ácido de minas y la naturaleza de la roca madre, no siempre justifica el origen de las anomalías. Por ello, se ha estudiado la posibilidad de que puedan estar relacionadas con la puesta en suspensión de partículas procedentes de las escombreras, existentes en la zona, por el viento, ya que actualmente estos resi-

duos están abandonados a la intemperie. Los objetivos concretos han sido:

1. Caracterización de las escombreras más representativas de la zona minera.
2. Estudio del material particulado procedente de las escombreras más representadas en la zona y/o de otras procedencias
3. Identificación de las posibles fuentes de contaminación, y el origen de los posibles contaminantes.
4. Evaluación de las posibles implicaciones en la calidad medioambiental a

corto y medio plazo.

La finalidad del trabajo ha sido conocer la influencia que el material particulado atmosférico, derivado de los residuos mineros acumulados y abandonados tras las explotaciones mineras de Riotinto, puede tener sobre la calidad del aire y la contaminación de los suelos de la zona. El hecho de que existan núcleos de población cercanos hace que el estudio de la calidad del aire en la zona sea de gran interés medioambiental.

METODOLOGÍA

Los trabajos de campo han consistido en: a) Reconocimiento previo de la zona para seleccionar los puntos donde se debían instalar los captadores de partículas, b) instalación de las estaciones de muestreo de Material particulado en suspensión y sedimentable, y c) Toma de muestras de las escombreras, más representativas acumuladas en el área de Riotinto y que pueden ser fuentes de emisión de material particulado, de suelos y del material particulado (MPA) en deposición y en suspensión. Los trabajos de laboratorio han consistido en:

Caracterización de suelos y escombreras.

Las muestras tomadas se han tamizado con un tamiz de 2 mm de luz de malla. Se realizó un estudio de la distribución

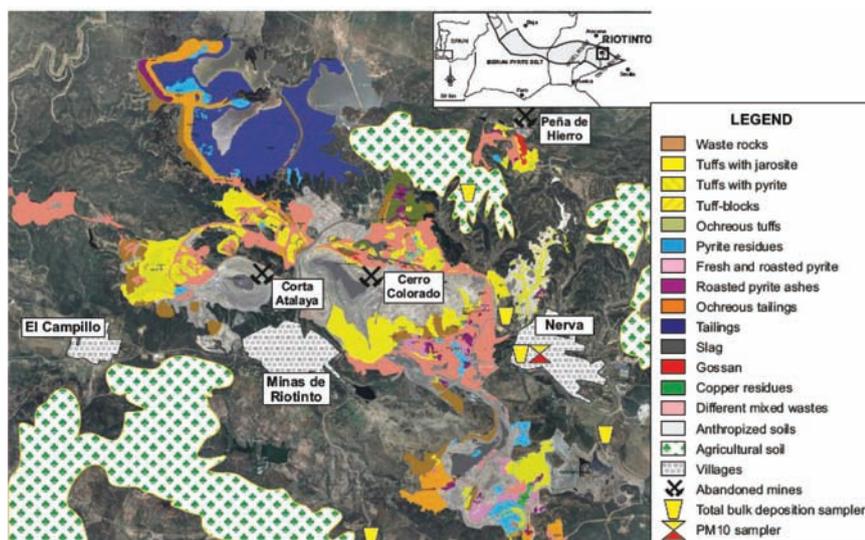


Fig. 1. Área de estudio, cartografía de las escombreras y situación de los captadores, suelos agrícolas y núcleos urbanos.

palabras clave: Material Particulado Atmosférico, Residuos Mineros, Contaminación de Suelos, Riotinto.

key words: Atmospheric Particulate Matter, Mining Residues, Soil Pollution, Riotinto.

del tamaño de grano, mediante un analizador de partículas por absorción de rayos X, Sedigraph 5100, una vez separada previamente la fracción mayor de 100µm mediante tamizado. El análisis mineralógico se ha efectuado mediante difracción de rayos X (DRX), con un equipo Bruker D8 Advance de polvo con anticátodo de Cu y condiciones estándar de velocidad $2^\circ 2\theta/\text{min}$ entre 3 y 70° a 30 mA y 40 KV. Para estimar los porcentajes minerales identificados en la muestra total y en la menor de 2μ , se han usado los poderes reflectantes propuestos por diversos autores y corregidos para las condiciones de trabajo usadas. En quince muestras seleccionadas de suelos y cinco de escombreras, se han realizado estudios por microscopía electrónica de barrido (MEB) efectuando análisis químicos mediante un detector de energía dispersiva de rayos X (EDX) e imágenes de electrones retrodispersados.

Se ha determinado el contenido en elementos traza de las muestras por fluorescencia de rayos-X, en el CITIUS (Centro de Investigación, Tecnología e Innovación de la Universidad de Sevilla), con un aparato de fluorescencia de la marca Axios PW4400/xx, con detectores de centelleo y de flujo, que trabaja en vacío y con un ánodo de Rh. En concreto se han estudiado aquellos que según la EPA son peligrosos para la salud; As, Cd, Pb, Ni, Cr, Cu, Hg, Zn, Co, Be, Ag, Se y Tl.

Caracterización del material particulado.

Estudio gravimétrico de filtros: Los filtros de microfibras de cuarzo se han acondicionado y pesado previo al muestreo mediante una balanza Sartorius SARTORIUS LA-130S-F con objeto de conocer la concentración de partículas atmosféricas en suspensión y sedimentable.

Se ha efectuado el análisis de elementos mayoritarios y minoritarios en material particulado en suspensión y sedimentable, mediante: a) *Tratamiento químico para las muestras de MPA en suspensión*: Una vez obtenida la muestra, una porción del filtro ($100 / 400 \text{ cm}^2$) es digerida en medio ácido ($2.5 \text{ ml HNO}_3 : 5 \text{ ml HF} : 2.5 \text{ ml HClO}_4$) 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 un lixiviado mediante agua de-ionizada (grado mili-Q) de aproximadamente 75 cm^2 de filtro para la determinación de aniones y cationes

solubles, y b) *Tratamiento químico para las muestras de MPA sedimentable*: Una vez recogidas las muestras de deposición total, se procederá inmediatamente a medir su pH, conductividad y alcalinidad mediante un analizador de pH y conductividad. Una vez medido se filtraron las muestras en filtros de microfibras de cuarzo MUNKTELL con un tamaño de poro de $0.45 \mu\text{m}$ y 47 mm de diámetro, con el objetivo de separar las fracciones soluble e insoluble de cada una de las muestras.

También se ha caracterizado del tamaño, forma y composición de las partículas mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM-EDS). Los fragmentos de los filtros representativos se han sonificado con acetona y montado en portamuestras de grafito para su posterior metalización mediante una metalizadora BALTEC-SCD 005 y un evaporador de carbono BALTEC-CEA 035 sobre un soporte de grafito. Las partículas se han analizado mediante un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-5410. Por último se han realizado observaciones sobre imágenes de electrones secundarios (SEI), electrones retrodispersados (BSEI) y también se han efectuado análisis mediante EDS. La toma de datos, tanto de imágenes como de análisis fue de forma individual.

Para identificar las contribuciones de diferentes fuentes a los niveles de PM10, se ha realizado un análisis de componentes principales (PCA) a partir de los datos de química de las concentraciones de PM10 como variables independientes. La contribución de las principales fuentes en la estación de muestreo se cuantificó utilizando técnicas de regresión multilínea (Thurston y Spengler, 1985).

RESULTADOS Y DISCUSION

Escombreras.

La caracterización mineralógica y química de estos materiales ha permitido diferenciar 5 tipos, y ha servido como base para valorar su potencial contaminante. Las escombreras con mayor potencial de contaminación son las formadas por piritas y residuos derivados de su tratamiento ya que presentan elevados contenidos de elementos traza potencialmente tóxicos como As, Pb, Zn, Ag, Cd y Tl.

Suelos.

Los suelos, en su mayoría poco desarrollados, presentan una textura are-

nosa y carecen prácticamente de materia orgánica y de carbonatos, lo que lleva asociado un pH ácido. La mineralogía de las muestras está formada principalmente por cuarzo, feldespatos y filosilicatos, estos últimos entre un 10 y 30 %. Los altos valores de óxidos de hierro encontrados en algunas muestras (hasta 13 %), donde no se ha detectado la presencia de minerales de hierro por DRX, hace pensar en la existencia de geles de hierro amorfos y/o de oxihidróxidos pobremente ordenados. La fracción menor de $2\mu\text{m}$ de las muestras está constituida por illita, caolinita y clorita. En algunos suelos desarrollados sobre pizarras, se han identificado interestratificados del tipo clorita-vermiculita y del tipo illita-esmectita. Los coeficientes de correlación entre los elementos traza analizados y el contenido en Al_2O_3 y Fe_2O_3 , indican que existen buenas correlaciones Cu-Pb-Zn-As ($r > 0.80$), Fe_2O_3 -Cr-Ni-Co ($r > 0.79$). La posibilidad de adsorción y de precipitación de los elementos traza presentes es pequeña, teniendo en cuenta las características antes citadas de los suelos. Los niveles más elevados de As (204 ppm), Cu (586 ppm), Pb (600 ppm) y Zn (800 ppm) se obtuvieron en los suelos agrícolas.

Material particulado

Composición química de PM10

Los niveles anuales medio, máximo y mínimo de PM10 fueron $26 \mu\text{gPM}_{10}\text{m}^{-3}$, $49 \mu\text{gPM}_{10}\text{m}^{-3}$ y $10 \mu\text{gPM}_{10}\text{m}^{-3}$, respectivamente. El nivel medio es inferior al límite establecido en la Directiva Europea de Calidad del Aire 2008/50/UE (40 mg m^{-3} , EU 2008), pero por encima del rango típico de PM10 de las estaciones de vigilancia rural en España ($\mu\text{gPM}_{10} 19\text{-}21 \text{ m}^{-3}$, Querol et al., 2004). Los componentes químicos principales de PM10 son Crustal ($6,7 \text{ mg m}^{-3}$), Compuestos Inorgánicos Secundarios ($\text{SIC} = \text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3 + \text{NH}_4^+$, $4,2 \mu\text{g m}^{-3}$), OC+EC ($4,7 \mu\text{g m}^{-3}$), y Marino ($2,3 \mu\text{g m}^{-3}$). Los principales componentes Crustales son: SiO_2 ($3,5 \mu\text{g m}^{-3}$), CO_3^{2-} ($1,5 \mu\text{g m}^{-3}$), Al_2O_3 ($1,2 \text{ mg m}^{-3}$), Ca ($0,6 \mu\text{g m}^{-3}$), K ($0,3 \mu\text{g m}^{-3}$), Mg ($0,2 \mu\text{g m}^{-3}$) e Fe ($0,4 \mu\text{g m}^{-3}$). La concentración de SIC es menor que el rango de estaciones rurales de España ($5\text{-}8 \mu\text{g}$ de PM10 m^{-3}), destacando sulfatos ($2,4 \mu\text{g m}^{-3}$) y nitratos ($1,5 \mu\text{g m}^{-3}$). Se han obtenido altas concentraciones medias anuales en algunos elementos: Li ($0,4 \text{ ng m}^{-3}$), Be ($0,1 \text{ ng m}^{-3}$), Ti ($41,5 \text{ ng m}^{-3}$), Mn ($8,6 \text{ ng m}^{-3}$), Co ($0,2 \text{ ng m}^{-3}$), Zn ($28,2 \text{ ng m}^{-3}$), Ga ($0,5 \text{ ng m}^{-3}$), Como ($1,3 \text{ ng m}^{-3}$), Se ($0,7 \text{ ng m}^{-3}$), Rb ($1,0 \text{ ng m}^{-3}$), Y ($0,2 \text{ ng m}^{-3}$), Nb ($0,1 \text{ ng m}^{-3}$), Ba ($26,1 \text{ ng m}^{-3}$), La

(0,4 ng m⁻³) y Ce (0,7 ng m⁻³).

Las concentraciones medias anuales de elementos traza de interés medioambiental en PM10 tales como As (1,3 ng m⁻³), Ni (2,1 ng m⁻³), Cd (0,1 ng m⁻³) y Pb (5,2 ng m⁻³), fueron inferiores a los valores objetivo de la Directiva Europea 2004/107/CE (6 ng As m⁻³, 20 ng Ni m⁻³ y 5 ng Cd m⁻³, EU 2004) y 2008/50/CE (500 ng Pb m⁻³, EU 2008). Los bajos niveles de concentración de metales pueden ser debidos a las capas cementadas por óxidos de hierro (hard-pand) que son frecuentes en las escombreras de minas inactivas de sulfuros masivos.

Caracterización mineralógica

La caracterización mineralógica mediante SEM-EDS se centró en tres muestras de PM10 con altos niveles (19, 32 y 36 µgPM10 m⁻³) y picos máximos de concentraciones en metales pesados. Las muestras estaban constituidas por partículas minerales de origen crustal tales como filosilicatos (principalmente moscovita, biotita y caolinita), cuarzo, feldespatos y una variedad de fases accesorias (apatito, barita, ilmenita y monacita). Además, las partículas de sulfuros metálicos (en particular, pirita y calcopirita), óxidos de hierro y sulfatos (yeso y jarosita) también estuvieron presentes en las partículas PM10, lo que refleja la influencia local de la zona minera de los alrededores. 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%).

En relación a las partículas sedimentables, se observan morfologías y tamaños muy variables. En general, predominan las partículas con formas irregulares, de tamaño medio inferior a 10 µm, si bien pueden observarse cristales y granos minerales de hasta 100 µm. 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 µg Al/m²día, 1,31 µg Fe/m²día, 0,41 µg K/m²día, 0,23 µgCa/m²día y 0,19 µgMg/m²día.

Fuentes de contribución a las PM

El análisis de componentes principales (PCA) con rotación Varimax (se emplearon en el estudio 90 análisis) ha permitido identificar cuatro perfiles químicos principales como contribuyentes a PM10, representando un 72% de la

varianza. **El primer factor (Crustal)** está formado por elementos típicos de silicatos: Al₂O₃, Fe, Rb, Nb, Li, Ca, Mn, La, Ti, Sc, Sr, K, Co, Cs y Mg. Este factor está dominado principalmente por partículas de minerales de silicatos, como resultado de los procesos de extracción, transporte y resuspensión de las partículas del suelo. Además, puede incluir partículas naturales derivadas de las intrusiones de masas de aire del Norte de África. **El segundo factor** está definido por los compuestos y elementos de origen regional más una mezcla de industrial, combustión de fuel-oil, y SIC (NH₄⁺, SO₄²⁻, NO₃⁻, Ni y V). Se puede atribuir estas fuentes a las partículas emitidas por algunas plantas de combustión, lo que significa que han sufrido un transporte a larga distancia y con alto tiempo de residencia en la atmósfera. Esto se comprobará cuando se analicen detenidamente los resultados del estudio isotópico. El tercer factor se puede interpretar como aerosol marino, en base a su buena correlación entre Na⁺, Cl⁻ y Mg²⁺. El perfil químico del cuarto factor se caracteriza por elementos antropogénicos (Bi, As, Cu, Pb, Cd, Zn y Sb) derivados de material resuspendido de la Faja Pirítica Ibérica.

Las fuentes principales determinadas han sido Crustal (8,6 µg m⁻³, 33%) y residuos de mina (8,5 µg m⁻³, 32%). Otra fuente adicional de PM10 es la fuente regional (6,6 µg m⁻³, el 25%) y marina, en este caso muy minoritaria (0,1 µg m⁻³, 1%). La contribución de origen crustal en el distrito minero de Riotinto es mayor que el rango típico de valores descrito para las estaciones de vigilancia rural en España (12-23%) La contribución de fuentes regionales se encuentra dentro del rango de valores presente en la literatura (24-58%).

El estudio del material particulado en suspensión (PM10) ha permitido estimar la contribución de las partículas de residuos mineros en la calidad del aire de la Faja Pirítica, y su influencia en las anomalías geoquímicas de los suelos. La resuspensión contribuye con un total de un 32% del material particulado atmosférico (con elementos traza potencialmente tóxicos como Bi, As, Cu, Pb, Cd, Zn y Sb). Otras fuentes también identificadas son crustal (8.6 µg m⁻³, 33%), y regional-mezcla de combustión industrial- fuel/oil y compuestos Inorgánicos Secundarios - SIC- (6.6 µg m⁻³, 25%).

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos, indican que

la influencia del material particulado en las anomalías detectadas en los suelos agrícolas de la zona no es muy acusada, debido a los bajos niveles de concentración de metales detectados en los filtros estudiados. Por todo ello se puede concluir que la calidad del aire en la zona no conlleva actualmente riesgos para la salud.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido subvencionado por la Junta de Andalucía a través del Proyecto P09-RNM-5163 y por el Ministerio de Ciencia e Innovación a través del Proyecto CGL2008-06270-C02-02/CLI.

REFERENCIAS

Querol, X., Alastuey, A., Viana, M.M., Rodríguez, S., Artiñano, B., Salvador, P., García do Santos, S., Fernandez Patier, R., Ruiz, C.R., de la Rosa, J., Sánchez de la Campa, A., Menendez, M., Gilf, J.I. (2004): Speciation and origin of PM10 and PM2.5 in Spain. J. Aero. Sci, 35, 1151-1172.

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