

Caracterización geoquímica y evaluación del riesgo de EPTs por contacto dérmico con residuos mineros

Inmaculada Ferri-Moreno (1)*, Iker Martínez-del-Pozo (1), Pablo Huertas (1), Pablo Higuera (2), José Ignacio Barquero-Peralbo (2), Xabier Arroyo-Rey (3), José María Esbrí Víctor (1), Mari Luz García Lorenzo (1)

(1) Departamento de Mineralogía y Petrología, Facultad de Ciencias Geológicas. Universidad Complutense de Madrid, 28040, Madrid (España)

(2) Instituto de Geología Aplicada. Universidad Castilla-La Mancha, Almadén, 13400, Ciudad Real (España)

(3) Unidad de Técnicas Geológicas, Universidad Complutense de Madrid, 28040, Madrid (España)

*Corresponding author: inmferri@ucm.es

Palabras Clave: Elementos Potencialmente Tóxicos, Evaluación del Riesgo, Bioaccesibilidad

INTRODUCCIÓN

La distribución de elementos potencialmente tóxicos (EPTs) y su impacto en el medio ambiente y la población representa uno de los principales problemas ambientales que afectan a muchas zonas donde se ha llevado a cabo una actividad minera. La extracción mineral ha generado grandes cantidades de residuos que, expuestos a las condiciones climáticas de la superficie, sufren procesos de meteorización química. Como consecuencia de estas reacciones, los minerales se alteran favoreciendo la liberación de EPTs, lo que puede suponer un riesgo para los ecosistemas y la salud humana.

Este trabajo se centra en el estudio de As y Pb, dos elementos que, dependiendo de sus niveles de concentración, pueden tener efectos sobre la salud humana. El As inorgánico está clasificado como un agente cancerígeno, asociado con la aparición de cáncer de pulmón, piel, hígado y riñones (Sassano et al., 2024). Por su parte, el Pb es un neurotóxico que puede afectar al funcionamiento de numerosos órganos (Liu et al., 2024). La introducción de estos elementos en el organismo se puede producir a través de tres vías: inhalatoria, oral o dérmica, y su paso al organismo dependerá de la especie introducida, así como de la bioaccesibilidad de los EPTs al contacto con fluidos corporales.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se han realizado dos muestreos en los que se han recogido un total de 28 muestras procedentes de las minas de San Quintín (n = 12), en Ciudad Real, y de San Antonio (n = 16), en Badajoz, ambas actualmente abandonadas. Los muestreos se realizaron con el objetivo de obtener una representación de los diferentes materiales presentes en las zonas de trabajo: escombreras, balsas de lodos, suelos contaminados y suelos de referencia. Las muestras se han procesado y se han caracterizado geoquímicamente (mediante FRX para elementos mayores y traza y absorción atómica para el As en San Quintín) y mineralógicamente (DRX), determinando el contenido total de EPTs y las fases minerales presentes. En las muestras de San Quintín se ha determinado el contenido en Pb y As y en la mina de San Antonio, el contenido en As.

Además del contenido total, para determinar la bioaccesibilidad dérmica y realizar la evaluación del riesgo a través del contacto directo con los materiales, se han llevado a cabo ensayos *in vitro* con dos sudores sintéticos diferentes (EN 1811 y NIHS 96-10) considerando dos periodos de tiempo de exposición, 2h para niños y 8h para adultos. Con estos datos, y utilizando la metodología desarrollada por USEPA (2004), se ha calculado la dosis media de absorción dérmica, y se ha realizado una evaluación del riesgo cancerígeno.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos muestran elevadas concentraciones de Pb y As, con valores máximos de 26.733 mg kg⁻¹ de Pb y 25 mg kg⁻¹ de As en San Quintín, pertenecientes a las escombreras, y 123 mg kg⁻¹ de As en San Antonio. El análisis mineralógico de las muestras de San Quintín varía dependiendo del tipo de muestra, en general, los suelos

analizados solamente presentan cuarzo ($\approx 68\%$), feldespato y arcilla ($\approx 17\%$). Sin embargo, los residuos mineros muestran proporciones más bajas de cuarzo ($\approx 38\%$) y mayor cantidad de arcillas ($\approx 32\%$), además de presentar fases minerales como óxidos e hidróxidos (hematites y magnetita), sulfatos (yeso y jarosita) y fosfatos (kintoreita). En las muestras de la mina de San Antonio se observan porcentajes similares de cuarzo ($\approx 45\%$) y arcillas ($\approx 22 - 30\%$) en todas ellas, mientras que los residuos en esta área presentan valores de carbonatos (calcita y dolomita) ligeramente más elevados que en los suelos ($\approx 20\%$ en balsas y escombreras, y menos del 5% en suelos).

Los porcentajes de fracción bioaccesible obtenidos en los ensayos *in vitro* son muy diferentes entre elementos, presentando valores medios para el As ($0,15\%$ en residuos y $0,5\%$ en suelos de San Quintín y 1% en residuos y $0,1\%$ en suelos de San Antonio) muy por debajo de los valores para el Pb (10% en residuos y 13% en suelos). Estos resultados hacen destacar la baja movilidad de As, posiblemente por su presencia en el fluido como arseniato (V), que forma en muchas ocasiones precipitados con otros elementos como el Fe o Al, y por su posible readsorción en oxi-hidróxidos, alcanzando un valor máximo de $1,5\%$ en muestras de escombreras de San Antonio. Por otro lado, el Pb presentó valores más elevados, de casi un 40% de Pb bioaccesible en el sudor sintético. Cabe destacar, que ambos elementos mostraron cierta tendencia a ser bioaccesibles con mayor facilidad con el sudor sintético con un pH más ácido (NIHS 96-10) y que la accesibilidad de 2 horas fue más elevada que la de 8h, un aspecto que podría relacionarse con la posible presencia de arcillas, oxi-hidróxidos y materia orgánica en la que se produzca readsorción de estos EPTs. La evaluación del riesgo cancerígeno (Fig. 1) mostró que tanto el Pb como el As, en San Quintín y San Antonio, respectivamente, presentaban valores por encima de 10^{-6} , a partir del cual, los elementos se consideran potencialmente cancerígenos.

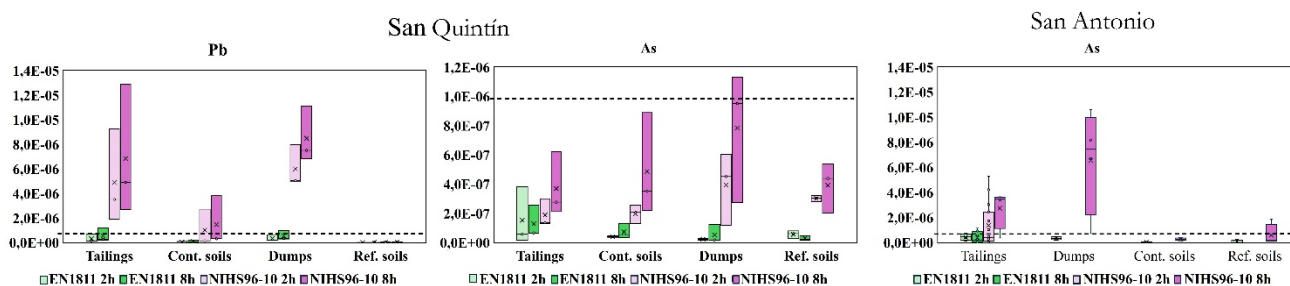


Fig. 1. Evaluación del riesgo cancerígeno para Pb y As en las zonas de estudio. La línea punteada muestra el umbral de concentración de un elemento por encima del cual se considera potencialmente cancerígeno (10^{-6}).

CONCLUSIONES

La caracterización geoquímica y mineralógica y la posterior evaluación de los riesgos asociados a EPTs es clave en la determinación de su afección al medio ambiente y los organismos. Las zonas estudiadas presentan contenidos totales de As y Pb muy elevados, especialmente las balsas de lodos y escombreras, donde, además, se encuentran fases minerales como óxidos (hematites y magnetita) o sulfatos (como yeso y jarosita). La evaluación del riesgo cancerígeno muestra que una gran parte de las muestras presentan un riesgo potencial a la hora de desarrollar un cáncer por tener un contacto directo con estos materiales, especialmente en niños, donde dosis más bajas pueden tener los mismos o mayor cantidad de efectos negativos. Esto evidencia la necesidad de proyectos de restauración en zonas mineras, así como de aconsejar a la población con medidas de prevención para evitar situaciones perjudiciales para la salud.

REFERENCIAS

- Liu, Z. H., Ai, S., Xia, Y., & Wang, H. L. (2024): Intestinal toxicity of Pb: Structural and functional damages, effects on distal organs and preventive strategies. *Science of the Total Environment*, 931, 172781, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.172781>
- Sassano, M., Seyyedsalehi, M. S., Siea, A. C., & Boffetta, P. (2024): Occupational arsenic exposure and digestive and head and neck cancers: A systematic review and meta-analysis. *Environmental Research*, 260, 119643, <https://doi.org/10.1016/j.envres.2024.119643>
- USEPA, 2004. Risk assessment guidance for superfund (RAGS). Volume I. Human health evaluation manual (HHEM). Part E. Supplemental guidance for dermal risk assessment. EPA/540/R/99/005. Office of Superfund Remediation and Technology Innovation, Washington, DC. <https://doi.org/EPA/540/1-89/002>