

Movilidad del As en condiciones semiáridas

Salvadora Martínez López (1*), Luis Arrufat Milán (1), Carmen Pérez Sirvent (1), María José Martínez Sánchez (1), Ascensión Banegas García (1)

(1) Departamento de Química Agrícola, Geología y Edafología. Universidad de Murcia, 30100, Murcia (España)

* corresponding author: salvadora.martinez@um.es

Palabras Clave: Arsénico, Minerales, Microscopía, Movilidad **Key Words:** Arsenic, Minerals, Microscopy, Mobility

INTRODUCCIÓN

El arsénico es el elemento químico, cuyo símbolo es As y su número atómico 33. Es considerado como un elemento traza que cuenta con numerosos trabajos para estudiar su toxicidad (Martínez López, S., 2015). El arsénico es un metaloide que está ampliamente distribuido en la corteza terrestre (Zhao et al., 2021) (cerca de 5×10^{-4} % de la corteza terrestre). En 2018 se puso de manifiesto que el As es probablemente el elemento de la tabla periódica que más ha centrado la atención durante varios siglos, al ser uno de los elementos más tóxicos de la tierra y presentar numerosos impactos (Bhowmick et al., 2018). Es un Elemento Potencialmente Tóxico (EPT), considerado uno de los más tóxicos y significativos en el medio ambiente (ATSDR, 2017). Es considerado cancerígeno, mutagénico y teratogénico (Wang & Mulligan, 2008). El arsénico y sus compuestos han sido catalogados como carcinógenos del Grupo I según la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA) y la Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer.

El As que se encuentra en los sedimentos y minerales de forma natural, como el generado por las acciones antrópicas, puede llegar a la atmósfera para posteriormente depositarse en suelos y aguas de la corteza terrestre, y pasar a diferentes compartimentos entre los que destacan los organismos acuáticos, las plantas, la fauna y el ser humano. El ciclo del arsénico es cerrado y este elemento traza vuelve a los sedimentos, donde puede sufrir transformaciones a partir de los microorganismos presentes en los suelos. El arsénico aparece como un constituyente principal en un gran número de minerales. Los compuestos de arsénico están constituidos por aproximadamente 60% arseniatos, 20% sulfuros y sulfosales, 10% óxidos y el resto arsenito, arseniuros, arsénico nativo y/o aleaciones metálicas (Nazari et al., 2017).

Los minerales primarios de As más importantes son arsenopirita (FeAsS), enargita (Cu_3AsS_4), tenantita ($\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$), rejalgá (AsS) y Oropimente (As_2S_3) (Díaz et al., 2018). La enargita (Cu_3AsS_4) y la arsenopirita (FeAsS) son los minerales de sulfuro que mayor contenido de arsénico presentan en la naturaleza. La oxidación de estos dos minerales representa la principal fuente de arsénico en el Drenaje Ácido de Mina (DAM) (Zhao et al., 2021).

En la Región de Murcia, los contenidos de As total son bajos (<11 mg/Kg) (Martínez Sánchez & Pérez Sirvent, 2008), sin embargo, tanto en las proximidades de las zonas mineras tradicionales como en zonas sin influencia minera aparentemente, estos niveles aumentan a valores que superan los 40 mg/Kg. En este trabajo, se pretende describir una de estas situaciones y establecer las diferencias entre contaminación y valor geogénico.

MATERIAL Y MÉTODOS

La zona de estudio corresponde al termino de Pastrana situado dentro del municipio de Mazarrón (Región de Murcia). Se encuentra alejado de los afloramientos del coto Minero asociado a esta parte de la Región. Corresponde a una catena situada en una colina de pendiente muy suave que llega al mar. Los materiales aparecen del complejo Alpujárride y son filitas principalmente. En la parte superior, se encuentran dos calicatas superficiales en calizas, con pequeñas escombreras que indican que ha habido prospecciones superficiales en tiempos pasados.

Cuatro de las muestras se recogieron en una de las calicatas y otras seis a lo largo de la pendiente siguiendo una recta hacia el mar. Se incluyeron 5 muestras tomadas en litologías semejantes separadas del transecto para contrastar la zona de influencia.

Se determinó el contenido total de As en las muestras seleccionadas por vía húmeda, y las muestras de roca se observaron con un estéreo microscopio SZX 16 de Olympus. Las muestras fueron analizadas con un microscopio de barrido JEOL-6100 dotado de sistema de microanálisis por dispersión de rayos X INCA, de Oxford Instrument para realizar un estudio de detalle.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La composición mineralógica media de las muestras es filosilicatos 45%, calcita 35%, dolomita 5%, cuarzo 15%, lo que corresponde con muestras de piedemonte sobre materiales del complejo Alpujárride. La abundancia de filosilicatos (illita y clorita) indican que son materiales que suelen incorporar As en su composición, lo que se pone de manifiesto en los valores obtenidos en las zonas circundantes. En este caso los arseniatos se encuentran a tamaño microscópico y a una concentración muy baja. En las siguientes figuras se muestran ejemplos de estos minerales de la zona de estudio. Son minerales de origen secundario que contienen oxígeno en su estructura. Ejemplos de estas especies se encuentran en la Figura 1 (foto original Luis Arrufat Milán) donde se muestra parnauita, asociada con azurita, y se encuentra en depósitos hidrotermales de cobre-estaño oxidados. La Figura 2 (foto original Luis Arrufat Milán) corresponde a conicalcita, formada en la zona de oxidación de los yacimientos cupríferos ricos en arsénico.



Fig 1. Parnauita-azurita $Cu_9(AsO_4)_2(SO_4)(OH)_{10} \cdot 7H_2O$ **Fig 2.** Conicalcita $CaCu(AsO_4)(OH)$

Fig 3. Eritrina $Co_3(AsO_4) \cdot 8H_2O$

La Figura 3 (foto original Luis Arrufat Milán) corresponde a eritrina, arseniato de cobalto hidratado, de la zona de alteración de depósitos de sulfuros con cobalto, formando sobre ellos costras o flor de cobalto muy característica. Los valores obtenidos de As en el transecto van desde 700 mg/Kg en la calicata a 35 mg/Kg en las zonas más bajas, obteniendo valores de 45 a 55 mg/Kg en zonas alejadas.

CONCLUSIONES

Existen minerales que contribuyen al secuestro y retención de As. Si se trata de As oxidado y no hay producción de drenaje ácido, no se producirá una retención del elemento, produciéndose solo una dispersión del material particulado. Por ello a una cierta distancia del foco emisor, no hay evidencias de concentración de As. Se da la circunstancia de que el As está correlacionado positivamente con las filitas y con las arcillas, por lo que los materiales que circundan al transecto pueden tener geogénicamente contenidos superiores de este elemento.

REFERENCIAS

- Agency for toxic substances and disease registry, (ATSDR) (2017): ATSDR's substance priority list, 2017. Available at: <https://www.atsdr.cdc.gov/spl/#2017spl>.
- Bhowmick, S., Pramanik, S., Singh, P., Mondal, P., Chatterjee, D., Nriagu, J. (2018): Arsenic in groundwater of West Bengal, India: a review of human health risks and assessment of possible intervention options. *Science Total Environmental* **612**, 148-169.
- Díaz, A.J., Serrano, J., Leiva, E. (2018): Bioremediation of arsenic-bearing copper ores. *Minerals* **8**, 5.
- Nazari, A. M., Radzinski, R., Ghahreman, A. (2017): Review of arsenic metallurgy: Treatment of arsenical minerals and the immobilization of arsenic. *Hydrometallurgy* **174**, 258-281.
- Martínez Sánchez M.J. & Perez Sirvent C. (2008): Niveles de fondo y niveles genéricos de referencia de metales pesados en suelos de la Región de Murcia. CARM- Universidad de Murcia, SBN: 978-84-6909-104-3.
- Martínez López, S. (2015): Técnicas de estudio en la transferencia de Arsénico del suelo a la población y el ecosistema. *Innovación en la gestión e investigación ambiental*. ISBN 978-84-16296-15-6. **20**, 539-571.
- Wang, S. & Mulligan, C.N. (2008): Speciation and surface structure of inorganic arsenic in solid phases: A review. *Environ Int.* **34**, 867-879.
- Zhao, Y., Zhao, H., Abashina, T., Vainshtein, M. (2021): Review on arsenic removal from sulfide minerals: An emphasis on enargite and arsenopyrite. *Minerals Engineering*, **172**, 107133.