

Los Minerales de la Arcilla y el Arsénico en los Acuíferos de la Tierra de Pinares, Valladolid

/ JAIME DELGADO (1,*), JESÚS MEDINA (2), MARISOL VEGA (3), CONCEPCIÓN CARRETERO (3), RAFAEL PARDO (3)

(1) Dpto. FMC, Cristalografía y Mineralogía, EU Magisterio. Plaza de Colmenares, 1. Universidad de Valladolid. 40001 Segovia (España)

(2) Dpto. FMC, Cristalografía y Mineralogía, Facultad de Ciencias, Prado de la Magdalena, s/n. Universidad de Valladolid 47005 Valladolid

(3) Dpto. Química Analítica, Facultad de Ciencias, Prado de la Magdalena, s/n. Universidad de Valladolid 47005 Valladolid (España)

INTRODUCCIÓN.

Los valores anormalmente elevados de arsénico (>10 µg/l) detectados en el verano de 2000 en las aguas subterráneas en la comarca de Tierra de Pinares, entre las provincias de Valladolid, Segovia y Ávila y su posible afección a la salud pública justifica la investigación del acuífero y de las formaciones geológicas en superficie, con el objeto de determinar el origen y dispersión de este contaminante en el acuífero. Dado que la extensión de la zona afectada es muy grande, se seleccionó un área de referencia en la que estuviesen presentes los factores hidrogeológicos más significativos. El área seleccionada comprende los municipios de Mata de Cuéllar, Valledado y San Cristóbal de Cuellar, todos ellos al oeste de la localidad de Cuéllar (Segovia) cercano al límite occidental con la provincia de Valladolid, en la parte centro-meridional de la comunidad autónoma de Castilla y León abarcando una superficie de aproximadamente 85 km².

OBJETIVOS.

Se pretende estudiar y discutir la presencia del arsénico como elemento contaminante del acuífero de la Tierra de Pinares y su relación con la mineralogía de las formaciones geológicas que lo constituyen y de aquellas que se encuentran en superficie y que pueden significar fuente de elementos químicos para las aguas subterráneas. Se buscará la vinculación, no los mecanismos de retención, que tiene el arsénico con los diferentes minerales y específicamente con los minerales de la arcilla.

METODOLOGÍA.

Se tomaron un total de 58 muestras en una sección vertical de 300m en la cual

150m corresponden al subsuelo extraídas mediante un sondeo (33 muestras) y el resto superior a rocas aflorantes (25 muestras). Los análisis químicos se realizaron por ET-AAS (electrothermal atomic absorption spectroscopy) y F-AAS (flame atomic absorption spectroscopy). La mineralogía se determinó mediante difracción de Rayos X, realizando su posterior semicuantificación.

CONTEXTO GEOLÓGICO.

El área de estudio abarca los materiales cenozoicos localizados entre el centro y el sureste de la cuenca del Duero. En esta área, en el subsuelo se identifican las unidades geológicas, de muro a techo, Unidad de Toro (Areniscas y limos), Facies Villalba de Adaja (Arcosas y limos), Facies Dueñas (Margas y Arcillas verdes), Unidad Tierra de Campos (Arcillas y limos). La estratigrafía de los materiales terciarios en superficie se puede resumir, de muro a techo, en la Facies Tierra de Campos (Arcillas, margas verdosas y arenas limosas), Facies Zaratán (Arcillas y margas negras), Facies Cuestas (Margas yesíferas verdosas), Transición al Páramo (Margocalizas blancas) y Calizas del Páramo (Calizas), parcialmente recubiertos por depósitos cuaternarios (Arenas, gravas y arcillas) de carácter fundamentalmente detrítico.

Desde el punto hidrogeológico, se distinguen tres acuíferos: Acuífero aluvial (depósitos aluviales y de superficie cuaternarios), Acuífero detrítico profundo (niveles detríticos situados por debajo de la Facies Cuestas y limitados inferiormente por el zócalo) y Acuífero carbonatado (constituido por las calizas del Páramo de Cuéllar) (Fernández et al., 2004). Las rocas de éstos dos últimos serán objeto de estudio de la concentración de As.

RESULTADOS.

Mineralogía.

Considerando el conjunto de las muestras, se han identificado los minerales cuarzo, calcita, dolomita, feldespato, yeso y filosilicatos. En las unidades del subsuelo domina el cuarzo sobre el resto de minerales, estando acompañado de filosilicatos y feldespatos. Algunas incorporan también calcita. En los afloramientos de superficie, el cuarzo disminuye a techo progresivamente a la vez que aumenta el contenido de filosilicatos y de calcita, permutándose ésta por dolomita. En algunas muestras de la Facies Cuestas se identifica yeso. Contrasta el elevado contenido en hierro total (Fe total) advertido en los resultados de análisis químico y la ausencia de óxidos u oxihidróxidos de hierro en la determinación mineralógica. Esta discrepancia puede deberse, en principio, a que el hierro se encuentre formando compuestos escasamente cristalinos o amorfos o que los minerales de hierro se encuentren en muy baja proporción, no siendo detectados mediante difracción de rayos X en ninguno de los casos. Si se considera el último supuesto, el hierro que no forma parte de esos compuestos debe encontrarse repartido en otros minerales.

Respecto a los minerales de la arcilla, el mineral más abundante es la illita, estando acompañada por clorita, caolinita, esmectitas, vermiculitas, paligorskita o sepiolita. La abundancia de minerales de la arcilla considerados heredados, como illita, clorita y caolinita, es mayor en las unidades del subsuelo (Facies Toro, Villalba de Adaja, Dueñas y Tierra de Campos), correspondiendo con su naturaleza detrítica. En estas unidades, acompañando a la illita es común

palabras clave: Mineralogía, Arsénico, Neógeno, Cuenca del Duero

key words: Mineralogy, Arsenic, Neogene, Duero basin

encontrar esmectitas y, en menor medida, y vermiculitas. En las unidades aflorantes (Facies de Tierra de Campos, Zaratán, Cuestas, Transición al Páramo y Calizas del Páramo) son abundantes los minerales sepiolita, paligorskita, esmectitas y vermiculitas, aunque la illita sigue estando presente en la mayoría de las muestras, como mineral accesorio o excepcionalmente dominante.

Contenido en Arsénico.

De los dos acuíferos estudiados (profundo y carbonatado), en el acuífero carbonatado el contenido en arsénico (As) no supera los 10 ppm, salvo muestras excepcionales. Por el contrario, en el acuífero profundo el contenido medio de As se acerca a 16 ppm y los mayores contenidos se observan en la base de la Facies Cuestas, en la Facies Tierra de Campos y en la Facies Villalba de Adaja, donde los contenidos de As pueden alcanzar los 50 ppm (fig. 1). Los resultados indican que hay una gran correlación, entre altos contenidos de As y la naturaleza limo-arcillosa de los sedimentos, aunque es ligeramente mayor en las unidades geológicas del subsuelo que en las aflorantes. También hay una estrecha relación entre el alto contenido en As y la mineralogía compuesta mayoritariamente por filosilicatos (Pardo et al., 2008), reflejándose en mayor medida en las unidades del subsuelo. Asimismo, hay correlación significativa entre el As y Fe total. En este sentido, se observa que efectivamente también existe una elevada correlación entre el Fe total y los filosilicatos, de manera más evidente en el subsuelo. En las unidades geológicas aflorantes, la correlación del Fe total y los filosilicatos es menor, si bien es mayor con los carbonatos. Estos cambios se atribuyen a las diferentes litologías del subsuelo (de carácter detrítico y naturaleza eminentemente siliciclástica) y de las unidades aflorantes (de carácter químico y naturaleza eminentemente carbonática).

A partir de los resultados en los que se pone de manifiesto la relación entre arsénico, hierro total y filosilicatos, se plantea la posibilidad de que alguno o algunos de los minerales de la arcilla actúen en la actualidad como reservorio o soporte de As relacionado a su vez con el contenido en Fe total.

Los resultados no permiten asegurar esta hipótesis. Relacionando los minerales de la arcilla y el contenido de As en las diferentes muestras, se observa, sin embargo y en contra de los supuestos iniciales, que la correlación entre el contenido de As y los diferentes minerales de la arcilla identificados (caolinita, clorita, esmectitas, vermiculitas, sepiolita, paligorskita) es baja o muy baja, excepto con illita donde la correlación es discreta, pero mayor en las unidades aflorantes, no siendo tampoco significativa. Por otra parte, la correlación de los minerales de la arcilla con el Fe total es muy baja, salvo con illita en la que las muestras de superficie la correlación es aceptable (0,5) y muy baja en las de subsuelo, y con esmectita y vermiculita, en las que la correlación es discreta, sin ser significativa, sobre todo en las muestras del subsuelo.

La naturaleza multiminerálica de las muestras y la ausencia de elevados contenidos de los minerales de la arcilla coincidente en alguna muestra con elevado contenido de As, no ha permitido realizar un cálculo estequiométrico estimativo sobre la estructura y composición química de los minerales de la arcilla con el fin de dilucidar la presencia de As y Fe en esos minerales. Por este motivo, se estima que la presencia de As en los sedimentos está relacionada principalmente con la aportación que los minerales de la arcilla hacen a la textura limo-arcillosa de los sedimentos, considerando circunstancial la correlación existente entre el As y la illita.

CONCLUSIONES.

Tras analizar el contenido de arsénico en un registro continuo vertical de casi 300m en los sedimentos neógenos en un área del centro de la cuenca del Duero, se observa que los filosilicatos son los minerales que presentan mayor afinidad con el arsénico. Dentro de ellos, el mineral de la arcilla que tiene mayor correlación es la illita, si bien no es mucho mayor que los demás identificados (esmectitas, vermiculitas, caolinita, paligorskita, sepiolita y clorita) siendo la correlación con éstos baja o muy baja, por lo que la relación con el arsénico se atribuye a su condición genérica de filosilicato (extensible a los demás minerales de la arcilla).

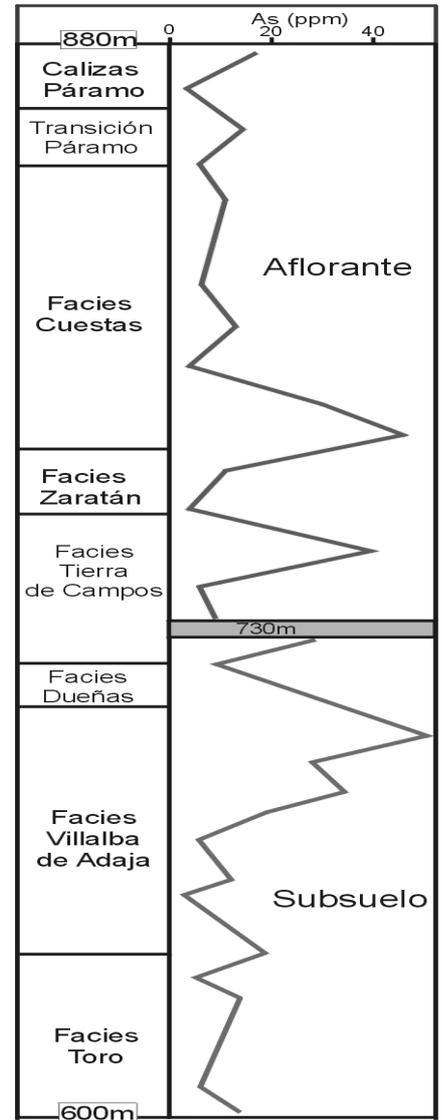


Fig. 1. Contenido de As en las distintas unidades geológicas.

AGRADECIMIENTOS.

El trabajo ha sido financiado con los proyectos VA077A05 (Junta de Castilla y León) y CTM2006-02249/TECNO (MEC)

REFERENCIAS.

- Fernández, L., Vega, M., Carretero, M., Pardo, R., Debán, L. y Barrio, V. (2004): *Hidrogeología de los acuíferos de la zona Vallelado-Mata de Cuéllar (Segovia) afectados por altos contenidos de arsénico. Abstract VIII Simp. Hidrogeol., Zaragoza. p 45-50*
- Pardo, R., Vega, M., Carretero, M., Medina, J. y Delgado, J. (2008): *The occurrence and geochemistry of arsenic in an aquifer of the Tierra de Pinares region, Duero basin, Spain. Abstract 2° Int. Congress Arsenic in the environment. Valencia.*