

Niveles y Composición Química de PM10 en el Distrito Minero de Riotinto (Faja Pirítica Ibérica)

/ JESÚS D. DE LA ROSA (1,*), ANA M. SÁNCHEZ DE LA CAMPA (2), YOLANDA GONZÁLEZ CASTANEDO (1), JUAN CARLOS FERNÁNDEZ CALIANI (1)

(1) Unidad Asociada CSIC-Universidad de Huelva "Contaminación Atmosférica". CIQSO Universidad de Huelva. 21007 Huelva (España)

(2) Estación Experimental del Zaidín, CSIC. C/ Profesor Albareda s/n. Granada (España)

INTRODUCCIÓN.

En este trabajo se presentan los niveles y composición química de material particulado atmosférico en suspensión (PM10) en el Distrito Minero de Riotinto (Faja Pirítica Ibérica), con objeto de conocer el impacto de las partículas procedentes de los residuos mineros en la calidad del aire, y por consiguiente en la salud humana.

En la actualidad algunos yacimientos de la Faja Pirítica, en su parte española, están siendo objeto de explotación (minas Las Cruces y Aguas Teñidas), y en otros, como Riotinto, se realizan labores preparatorias para acometer de nuevo la explotación minera, lo que supondrá una reactivación económica de la región. Es evidente como durante los trabajos de extracción y tratamiento del mineral, se producirá una importante contribución de partículas atmosféricas, las cuales pueden impactar directamente en los núcleos poblacionales próximos. Sin embargo, y hasta que se reinicie la explotación, las escombreras mineras antiguas constituyen la principal fuente de elementos tóxicos (As, Cu, Pb y Zn, entre otros) en el aire, debido a la presencia en los residuos de finas partículas minerales de sulfuros metálicos, tales como pirita, calcopirita, esfalerita, galena y arsenopirita (e.g. Romero et al. 2006, Chopin y Alloway 2007).

METODOLOGÍA.

El muestro de PM10 se ha realizado mediante un captador de alto volumen (MCV CAVF-PM1025, 30 m³ h⁻¹) con un cabezal de corte de PM10, ubicado en el piso superior del Ayuntamiento de Nerva (Fig. 1).

Las partículas fueron retenidas en filtros de fibra de cuarzo (Munktell) de 150 mm de diámetro, con una frecuencia de

un filtro cada cuatro días y durante 24 h. El muestreo se realizó durante dos años (desde 10 de marzo de 2009 a 25 de marzo de 2010). El total de filtros obtenidos asciende a 150.

Los filtros fueron pesados con una balanza de plato ancho SARTORIUS LA-130S-F en condiciones estándares de temperatura y humedad relativa (T=20°C y HR=50%), con objeto de obtener la concentración de partículas muestreadas (PM10).



Fig. 1. Captador alto volumen en la estación de muestreo.

Finalizada la pesada, se procedió al tratamiento químico de los filtros y posterior análisis instrumental (ICP-MS, ICP-OES, Cromatografía Iónica y Análisis Elemental de C) de las muestras en los laboratorios de la Unidad Asociada CSIC-UHU "Contaminación Atmosférica" de la Universidad de Huelva. El tratamiento de las muestras fue el descrito por Querol et al. (2001).

Los elementos traza fueron analizados mediante un equipo ICP-MS HP4500. Esta técnica ha mostrado ser muy resolutiva en el estudio de la composición química de muestras

ambientales de origen atmosférico. Se analizaron los siguientes elementos trazas Ba, Cr, Cu, Ni, Pb, Sr, Zn, As, Co, Li, Be, Sc, Ga, Ge, Se, Rb, Y, Zr, Nb, Mo, Cd, S, Sn, Sb, Cs, Hf, Ta, Bi, Hg, Tl, W, Tierras Raras -La a Lu-, U y Th.

Los metales mayoritarios se determinaron con un equipo ICP-OES ULTIMA 2 Yobin Ybon y los iones (Cl⁻, NH₄⁺, NO₃⁻, SO₄²⁻ y NH₄⁺) se analizaron mediante Cromatografía Iónica con un instrumento DIONEX.

Otros compuestos no analizados se obtuvieron indirectamente. Los contenidos de carbonato y sílice se calcularon estequiométricamente a partir de las concentraciones de Ca, Mg y Al, en base a ecuaciones experimentales obtenidas previamente (3*Al₂O₃ = SiO₂; 1.5*Ca + 2.5*Mg = CO₃²⁻). Finalmente el sulfato marino se determinó también por estequiometría a partir de las relaciones de Na y Cl en agua marina.

RESULTADOS.

En la Tabla 1 y 2 se presentan las concentraciones diarias promedio, mínimas y máximas de componentes mayores y traza en PM10 en la estación de muestreo de Nerva.

Se ha obtenido una concentración media, máxima y mínima de 27 µgPM10 m⁻³, 83 µgPM10 m⁻³ y 10 µgPM10 m⁻³, respectivamente. Hay que resaltar el máximo alcanzado en PM10 el día 12 de agosto de 2010 coincidiendo con una fuerte intrusión de masa de aire procedente del Norte de África. El valor de 27 µgPM10 m⁻³ es muy inferior al límite anual fijado por la directiva europea 2008/50/CE (40 µg m⁻³).

Los valores medios más elevados corresponden a los compuestos y

palabras clave: PM10, Geoquímica, Faja Pirítica Ibérica.

key words: PM10, Geochemistry, Iberian Pyrite Belt.

elementos mayoritarios analizados de origen crustal, tales como carbonato ($1.3 \mu\text{gPM}_{10} \text{ m}^{-3}$), Al_2O_3 ($1.3 \mu\text{gPM}_{10} \text{ m}^{-3}$), Ca ($0.6 \mu\text{gPM}_{10} \text{ m}^{-3}$), K ($0.4 \mu\text{gPM}_{10} \text{ m}^{-3}$), Fe ($0.4 \mu\text{gPM}_{10} \text{ m}^{-3}$) y Mg ($0.2 \mu\text{gPM}_{10} \text{ m}^{-3}$), los cuales derivan principalmente de la resuspensión local de fases silicatadas y masas de aire procedentes del norte de África. El componente crustal supone un 26% de PM_{10} del total determinado por gravimetría.

El aerosol marino supone un 7% del total de PM_{10} , y está constituido por Na ($0.8 \mu\text{gPM}_{10} \text{ m}^{-3}$), SO_4^{2-} marino ($0.2 \mu\text{gPM}_{10} \text{ m}^{-3}$), y Cl ($0.7 \mu\text{gPM}_{10} \text{ m}^{-3}$). La concentración media de SO_4^{2-} es $2.9 \mu\text{g m}^{-3}$, mientras que NO_3^- y NH_4^+ poseen una concentración media y máxima de $1.6 \mu\text{g m}^{-3}$ y $5.7 \mu\text{g m}^{-3}$, y $0.5 \mu\text{g m}^{-3}$ y $3.5 \mu\text{g m}^{-3}$, respectivamente, en PM_{10} .

Las concentraciones medias y máximas obtenidas para los metales y metaloides descritos en directivas europeas (Pb, Ni, Cd y As) son 5.2 ng m^{-3} y 30.4 ng m^{-3} para Pb, 1.8 ng m^{-3} y 6.3 ng m^{-3} para Ni, y 0.1 ng m^{-3} y 0.7 ng m^{-3} para Cd, y 1.3 ng m^{-3} y 5.8 ng m^{-3} para As. Estos valores son inferiores a los niveles objetivos descritos por las directivas europeas para PM_{10} (500 ngPb m^{-3} , según 2008/50/CE para Pb, y 20 ngNi m^{-3} , 5 ngCd m^{-3} y 6 ngAs m^{-3} PM_{10} , según 2004/107/CE para Ni, Cd y As, respectivamente).

Otros elementos traza se encuentran en concentraciones medias relativamente bajas, como Cu (7.3 ng m^{-3}), Zn (27 ng m^{-3}), Se (0.6 ng m^{-3}), Bi (0.1 ng m^{-3}), Ti (40.2 ng m^{-3}) y V (2.9 ng m^{-3}).

En comparación con otras zonas rurales de Andalucía y España (Querol et al., 2006) con datos químicos disponibles de PM_{10} , las concentraciones de elementos potencialmente tóxicos detectadas en Nerva son igualmente bajas, e incluso inferiores a las obtenidas en parajes naturales como el Entorno del Parque Nacional de Doñana (De la Rosa et al., 2010). A pesar de que los residuos mineros son portadores de elevadas concentraciones de metales pesados, la disponibilidad de partículas susceptibles de pasar a la atmósfera es reducida, debido a los procesos de cementación por óxidos de hierro y formación de *hardpans* que operan en las antiguas escombreras (Graupner et al., 2007). Esto explicaría las bajas concentraciones de elementos tóxicos registradas en PM_{10} , así como en el

material atmosférico sedimentable en la comarca minera de Riotinto (Fernández-Caliani et al., 2010).

$\mu\text{g/m}^3$	Promedio	Máximo	Mínimo
PM10	27.2	82.6	10.2
Ctotal	4.04	7.81	0.89
C org	3.76	7.46	0.64
Cnm	4.51	8.95	0.77
CO ₂ =	1.43	4.55	0.11
SiO ₂	3.78	21.9	0.04
Al ₂ O ₃	1.26	7.30	0.01
Ca	0.61	2.29	0.05
K	0.38	11.8	0.00
Na	0.83	3.51	0.07
Mg	0.21	0.71	0.01
Fe	0.39	2.08	0.03
PO ₄ ³⁻	0.04	0.20	0.00
SO ₄ ²⁻	2.94	12.1	0.65
NO ₃ ⁻	1.57	5.77	0.01
Cl	0.66	6.68	<0.01
NH ₄ ⁺	0.49	3.52	0.01

Tabla 1. Composición química de elementos y compuestos mayoritarios en PM_{10} .

ng/m^3	Promedio	Máximo	Mínimo
Li	0.41	2.17	0.01
Be	0.04	0.09	0.01
Sc	0.11	0.48	0.01
Ti	40.2	209	1.16
V	2.91	13.2	0.26
Cr	1.90	11.4	0.05
Mn	9.38	42.3	0.73
Co	0.21	0.78	0.02
Ni	1.80	6.31	0.18
Cu	7.31	35.1	0.36
Zn	27.0	115	6.81
Ga	0.42	1.52	0.01
Ge	0.12	0.36	0.01
As	1.30	5.75	0.15
Se	0.61	2.56	0.01
Rb	1.00	8.84	0.08
Sr	2.50	27.7	0.19
Y	0.21	0.70	0.02
Zr	3.17	6.00	0.04
Nb	0.12	0.75	0.01
Mo	1.06	2.90	0.14
Cd	0.14	2.22	0.01
Sn	0.89	3.06	0.06
Sb	0.40	1.76	0.05
Cs	0.06	0.34	0.01
Ba	19.8	72.0	0.51
Suma REE	1.69	8.13	0.17
Hf	0.17	0.29	0.01
Ta	0.02	0.06	0.01
W	0.07	0.52	0.01
Tl	0.06	0.68	0.01
Pb	5.20	30.4	0.79
Bi	0.11	0.66	0.01
Th	0.11	0.42	0.01
U	0.05	0.17	0.01

Tabla 2. Composición química de elementos traza en PM_{10} .

CONCLUSIONES.

Los niveles y composición química de PM_{10} registrados en la estación de Nerva, entre marzo de 2009 y marzo de 2010, son similares a otras zonas rurales a pesar del volumen y extensión de residuos mineros abandonados. Las concentraciones medias de elementos potencialmente tóxicos descritas en este trabajo podrían considerarse, por lo tanto, como fondo geoquímico o línea de base de la actual situación pre-

operacional, y marco de referencia para evaluar el impacto sobre la atmósfera de la actividad minera que se prevé desarrollar en el futuro próximo.

AGRADECIMIENTOS.

Este trabajo ha sido financiado por los proyectos CGL2008-06270-C02-02/CLI del Ministerio de Ciencia e Innovación, y 2009-RNM 5163M de la Consejería de Innovación, Ciencia y Empresa de la Junta de Andalucía. Agradecemos al personal técnico del Ayuntamiento de Nerva y Consejería de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía el apoyo recibido durante el trabajo de muestreo.

REFERENCIAS

Chopin, E.I.B., Alloway, B.J., (2007): Trace element partitioning and soil particle characterisation around mining and smelting areas at Tharsis, Riotinto and Huelva, SW Spain. *Sci. Total Env.* **373**, 488-500.

De la Rosa, J.D., Sánchez de la Campa, A.M., Alastuey, A., Querol, X., González Castanedo, Y., Fernández-Camacho R, Stein, A.F. (2010): Using geochemical maps in PM_{10} defining the atmospheric pollution in Andalusia (Southern Spain). *Atm. Env.* **44**, 4595-4605

Fernández-Caliani, J.C., De la Rosa, J., Sánchez de la Campa, A.M., González Castanedo, Y., González, I., Romero, A., Galán, E. (2010): Datos químicos y mineralógicos preliminares de las partículas atmosféricas sedimentables en la Cuenca Minera de Riotinto (Huelva). *Macla*, **13**, 79-80.

Graupner, T., Kassahum, A., Rammilmair, D., Meima, J.A., Kock, D., Furche, M., Fiege, A., Schippers, A., Melcher, F., (2007): Formation of sequences of cemented layers and hardpans within sulfide-bearing mine tailings (mine district Freiberg, Germany). *Appl. Geochem.* **22**, 2486-2508.

Querol, X., Alastuey, A., Rodríguez, S., Plana, F., Ruiz, C.R., Cots, N., Massagué, G., Puig, O. (2001): PM_{10} and $\text{PM}_{2.5}$ source apportionment in the Barcelona Metropolitan Area, Catalonia, Spain. *Atm. Env.*, **35**, 6407-6419.

Querol, X., y 25 más (2006) *Material particulado en España: Niveles, composición y contribución de fuentes.* Ministerio de Medio Ambiente, 82 pp

Romero, A., González, I., Galán E., (2006): Estimation of potential pollution of waste mining dumps at Peña de Hierro (Pyrite Belt, SW Spain) as a base for future mitigation actions. *Appl. Geochem.* **21**, 1093-1108.