

Flúor en las Aguas Subterráneas de Sierra de Gádor (SE, España)

/ MIGUEL ANGEL DÍAZ PUGA (1), LINDA DANIELE (2,*), ANGELA VALLEJOS (1), ANTONIO PULIDO-BOSCH (1), MERCÈ CORBELLA (2)

(1) Departamento de Hidrogeología. Universidad Almería. 04120 Almería (España)

(2) Departament de Geologia. Universitat Autònoma de Barcelona. Unitat de Cristallografia y Mineralogía. Edifici C. 08193 Bellaterra (España)

INTRODUCCIÓN.

La Sierra de Gádor es un gran sistema calizo-dolomítico con intercalaciones de yeso de edad triásica (Complejo Alpujárride, Cordilleras Béticas), bordeado en gran parte por una potente serie neógeno-cuaternaria, que sustenta algunos de los acuíferos adyacentes más importantes. Durante los Siglos XIX y XX se han explotado los yacimientos estratoligados de Pb-F asociados a estas formaciones carbonatadas. Las mayores explotaciones se encuentran en las sierras de Gádor y Lujar, provincias de Almería y Granada respectivamente. En determinadas épocas estas zonas fueron muy importantes en la producción mundial de Pb. Posteriormente se comienza el aprovechamiento del flúor, primero a partir de las escombreras existentes y luego explotando la fluorita en pozos mineros o canteras a cielo abierto. La población de esta zona se abastece de agua subterránea procedente de los acuíferos carbonatados, quedando potencialmente expuesta a estos elementos. Además, en octubre de 1966, debido a las fuertes lluvias (190 mm en 24 horas) y a la precariedad del dique de mampostería, se rompió la balsa de lavado generando una gran riada contaminante. Los lodos ricos en Pb y F discurrieron por la rambla de Castala hasta alcanzar la población de Berja, produciendo daños en infraestructuras y cultivos y depositándose en zonas limítrofes a la rambla. El presente trabajo tiene como objetivos principales estudiar las propiedades hidrogeoquímicas de estas aguas prestando especial atención al contenido en F, y evaluar si el origen de elementos nocivos puede estar relacionado con la ruptura de la balsa de contención de lodos sobrantes del lavado de minerales (Pb y F) en la zona "El Segundo". Cabe recordar que la ingesta continuada de aguas ricas en F

es perjudicial para la salud. De hecho, la legislación española limita la cantidad máxima en las aguas de consumo humano en 1,5 mg/L (valor guía de la Organización Mundial de la Salud).

MATERIALES Y MÉTODOS.

En marzo de 2010 se muestrearon 45 puntos de agua: sondeos y manantiales. Se determinaron *in situ* temperatura, conductividad eléctrica, bicarbonatos y pH. Las muestras fueron filtradas con filtro Millipore de 0.45 µm y se almacenaron en botellas de polietileno a 4°C. Se analizaron elementos mayoritarios, minoritarios y trazas en el laboratorio ACME (Vancouver, Canadá) con ICP-MS. En Octubre de 2010 se completó el muestreo con 8 muestras de sedimento (5 del lodo de la propia balsa del lavadero de mineral y 3 en diferentes puntos de la rambla de Castala). Mediante gráficos binarios y análisis estadísticos se examinaron los resultados analíticos. Con el programa PHREEQC (Parkhurst and Appelo, 1999) se calcularon los índices de saturación y se simuló procesos de mezcla entre aguas del acuífero detrítico y del acuífero carbonatado.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Los resultados analíticos de las aguas indican que la facies más común es bicarbonatada cálcica y magnésica (Fig.1), como corresponde a un acuífero carbonatado con notable presencia de dolomías. La presencia de intercalaciones de yeso condiciona la presencia de muestras con facies bicarbonatada-sulfatada y sulfatada. Los valores máximos de conductividad eléctrica detectados alcanzan los 2700 µS/cm y 34 °C de temperatura.

Concentración de F en suelos.

La concentración de F en las muestras

de sedimento analizadas oscila entre 6.86 y 36.79 mg Kg⁻¹. Las 5 muestras procedentes de la balsa de lodos muestran concentraciones entre 23 y 37 mg Kg⁻¹, muy por encima del rango promedio mundial, que se sitúa entre 3 y 9 mg Kg⁻¹ (Smedley et al., 2005). Al alejarnos del punto de ruptura la concentración de los elementos analizados disminuye.

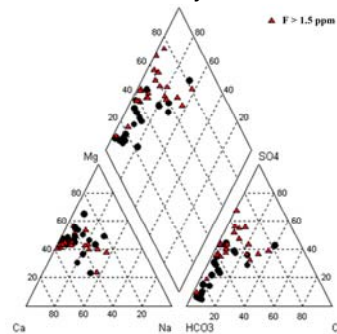


fig 1. Diagrama Piper donde se representan todas las muestras de aguas analizadas.

Concentración de F en las aguas.

La concentración de F varía entre 4.3 y 0.03 ppm. El 38% de las muestras analizadas presenta valores superiores a 1.5 ppm (Fig.2). Este ión, tiene bajos valores de correlación (< 0.1) con todos los otros elementos mayoritarios analizados. Hecho que puede estar asociado a un origen "externo" (lodos) de este elemento. Estudios recientes (Desbarats, 2009; Currell et al., 2011) establecen el origen del F y As utilizando relaciones iónicas. En estos trabajos la fuerte correlación positiva entre F/Cl y As/Cl indica que estos elementos se movilizan y se enriquecen por procesos comunes; una alta correlación del F y Na/Ca implicaría en el proceso de enriquecimiento la hidrogeoquímica del acuífero. En nuestro caso, estas relaciones son muy bajas; la relación F/Cl y As/Cl es 0.45 y Na/Ca y F 0.002. Estos resultados, si bien no descartan un enriquecimiento por procesos naturales,

palabras clave: Flúor, Aguas Subterráneas, Contaminación.

key words: Fluorine, Groundwater, Contamination.

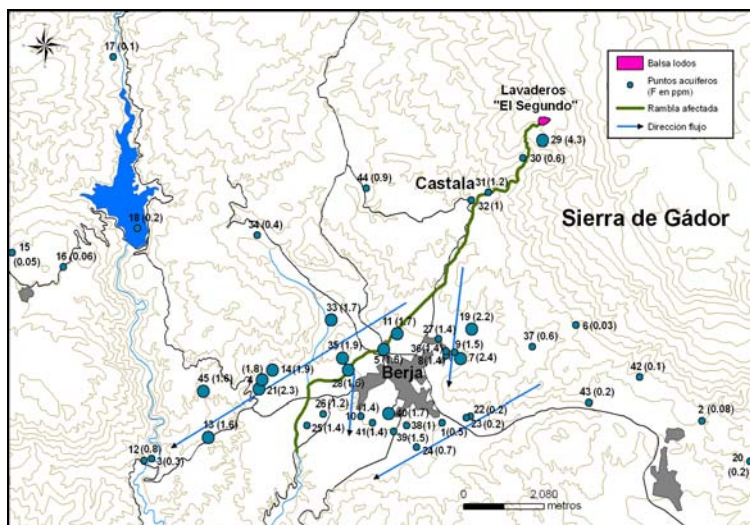


fig 2. Localización del área de estudio y de los puntos de muestreo (concentración F- en ppm).

sugieren la contribución de un aporte externo. En algunos acuíferos, la relación negativa entre las concentraciones de F⁻ y Ca²⁺ puede explicarse por el hecho de que aguas con alto contenido en Ca²⁺, alcanzan la saturación con respecto a fluorita precipitándola, lo que limita la cantidad de F en la solución (Chae et al., 2007; Desbarats, 2009). En las aguas estudiadas la correlación entre F⁻ y Ca²⁺ es 0.08 por lo cual no se puede descartar este proceso. También se ha observado (Alekseyev et al., 2010) que la concentración en F⁻, en presencia de yeso y fluorita, aumenta con el aumento de la concentración de sulfatos. En nuestro estudio, la mayoría de las muestras con altos contenidos en F⁻, pertenecen a aguas de facies SO₄²⁻-HCO₃⁻ y SO₄²⁻.

respecto a fluorita, cerusita y smithsonita. En cambio, están saturadas respecto a calcita, dolomita, barita y goethita. Única excepción es la muestra del manantial más cercano a la balsa que presenta valores de IS contrarios a lo anteriormente dicho. Por ejemplo, IS para fluorita positivo (0.3). Para que el lavado de los lodos llegue a los carbonatos tiene que existir una conexión hidráulica que permita a estos contaminantes alcanzar las aguas subterráneas. Con las simulaciones geoquímicas se ha pretendido investigar esta conexión. Se han considerado dos escenarios: A) mezcla entre agua de acuífero detrítico y acuífero carbonatado. B) mezcla anterior más procesos de interacción con los principales minerales del acuífero. Los resultados indican que los dos escenarios simulados reproducen algunos de los sondeos muestreados. Los porcentajes de mezcla usados (10-55%) y los resultados obtenidos parecen indicar que el proceso más importante es la mezcla y secundariamente, la interacción agua-roca. En las simulaciones, estos últimos procesos dan lugar a la precipitación de calcita y fluorita y disolución de yeso y dolomita (Tabla1).

CONCLUSIONES.

En aguas de acuíferos carbonatados con mineralizaciones de fluorita es esperable un cierto contenido en F⁻. En este sector de Sierra de Gádor el 38% de las muestras de agua estudiadas presentan valores de F⁻ superiores a 1.5 ppm. Este elemento no presenta correlación significativa con los otros elementos mayoritarios analizados, hecho que sugiere un posible aporte

externo al acuífero. Esta posibilidad es corroborada tanto por las simulaciones geoquímicas, que evidencian un proceso de mezcla con aguas procedentes del acuífero de cobertera así como por la distribución de los altos valores encontrados (Fig. 2). El máximo valor se obtiene en un manantial situado a 500 metros al S de la balsa de lodos, junto a una escombrera minera. Los valores mínimos se localizan en puntos situados en los extremos NW y SE del área de estudio, alejados de la zona de influencia de la rambla de Castala. La concentración en F⁻ en las aguas parece estar relacionada, al menos en parte, con la riada que hubo; se han medido valores generalmente superiores a 1.5 ppm en el área de deposición de los lodos y, concentraciones bajas (0.2 ppm) en los puntos más alejados de la rambla de Castala.

AGRADECIMIENTOS.

Trabajo elaborado en el marco del proyecto de Excelencia P06-RNM-01696 (Consejería de Innovación, Ciencia y Empresa de la Junta de Andalucía). Las simulaciones geoquímicas se han realizado en la UAB, Universidad que financia el contrato como investigadora post-doctoral de Linda Daniele.

REFERENCIAS.

Alekseyev, V.A., Kochnova, L.N., Cherkasova, E.V., Tyutyunnik, O.A. (2010): Possible Reasons for Elevated Fluorine Concentrations in Groundwaters of Carbonate Rocks. *Geochem. Int.*, **48**(1), 68-82.
 Desbarats, A.J. (2009): On elevated fluoride and boron concentrations in groundwaters associated with the Lake Saint-Martin impact structure, Manitoba Appl. *Geochem.*, **24**(5), 915-927.
 Chae, G.T., Yun, S.T., Mayer, B., Kim, K.H., Kim, S.Y., Kwon, J.S., Kim, K., Koh, Y.K. (2007): Fluorine geochemistry in bedrock groundwater of South Korea. *Sc. Tot. Env.*, **385**, 272-283.
 Currel, M., Cartwright, I., Raveggi, M., Han, D. (2011): Controls on elevated fluoride and arsenic concentrations in groundwater from the Yuncheng Basin, China. *Appl. Geochem.*, **26**(4), 540-552.
 Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J. (1999): User's guide to PHREEQC (version 2)-A computerprogram for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations: U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 99-4259, 312 pp.
 Smedley, P.L., Kinniburgh, D.G., Macdonald, D.M.J., Nicolli, H.B, Barros, A.J., Tullio, J.O., Pearce, J.M, Alonso, M.S. (2005): Arsenic associations in sediments from the loess aquifer of La Pampa, Argentina. *Appl. Geochem.*, **20**, 989-1016.

ID	Barita	Calcita	Cerussita	Dolomita	Fluorita	Goethita	Yeso	Smithsonita
8	0.16	0.21	-1.62	-0.35	-0.65	7.05	-1.49	-2.27
9	0.09	-0.02	-2.61	-0.11	-0.63	6.87	-1.49	-2.26
27	0.59	0.59	-1.73	1.17	-0.75	6.61	-1.57	-1.34
36	0.19	0.05	-1.52	0.03	-0.65	6.28	-1.49	-2.32
31	-0.07	0.11	-2.28	0.21	-0.92	7.05	-2.11	-1.94
10	0.48	0.07	-2.53	0.19	-0.68	6.37	-1.25	-2.36
5	0.31	-0.26	-2.07	-0.52	-0.58	5.57	-1.39	-2.40
28	0.57	0.40	-2.31	1.03	-0.54	6.99	-0.95	-2.21
11	0.62	0.12	-2.61	0.23	-0.50	6.72	-1.41	-1.74
4	0.35	-0.11	-2.86	-0.10	-0.50	5.48	-1.33	-2.92
35	0.33	0.09	-2.12	0.32	-0.39	6.54	-1.08	-1.97
26	0.31	0.05	-2.87	0.28	-0.74	5.93	-0.83	-2.74
25	0.63	0.14	-2.66	0.48	-0.63	5.54	-0.77	-2.74
14	0.43	-0.18	-2.77	-0.19	-0.49	5.24	-1.37	-2.31
29	-0.48	0.05	-0.82	-0.19	0.27	7.41	-2.55	-1.97
17	0.97	0.45	-2.70	0.79	-0.07	8.97	-0.85	-2.42
45	0.34	0.11	-2.59	0.20	-0.45	7.52	-0.89	-2.56
21	0.04	0.41	-2.71	1.02	-0.33	7.48	-1.38	-2.40
24	0.63	0.46	-2.70	0.97	-1.15	7.04	-1.06	-2.58
19	-0.01	0.47	-2.67	0.92	-0.28	8.54	-1.50	-2.48
33	0.32	0.45	-0.71	1.22	-0.56	7.08	-1.01	-1.49
13	0.09	0.91	-2.87	1.80	-0.50	8.08	-0.71	-1.94
39	0.44	0.30	-2.93	0.65	-0.51	6.48	-0.98	-1.93
40	0.42	0.34	-2.80	0.71	-0.50	6.20	-1.22	-1.70
41	0.36	0.23	-2.64	0.48	-0.69	6.04	-1.28	-2.00

Tabla 1. Índices Saturación de las muestras con concentración F⁻ >1.5 ppm.

Índices de Saturación y Simulaciones

Los IS, calculados respecto a minerales comunes en acuíferos carbonatados y considerando la mineralización presente, indican que la mayoría de las aguas subterráneas están subsaturadas