(Editores) Rodrigo Álvarez García Almudena Ordóñez Alonso

RECURSOS MINERALES Y MEDIOAMBIENTE: UNA HERENCIA QUE GESTIONAR Y UN FUTURO QUE CONSTRUIR

LIBRO JUBILAR

DEL PROFESOR

JORGE LOREDO



Universidad de Oviedo Universidá d'Uviéu University of Oviedo

2020

UNIVERSIDAD DE OVIEDO

HOMENAJES

Rodrigo Álvarez García Almudena Ordóñez Alonso (editores)

Recursos minerales y medioambiente: una berencia que gestionar y un futuro que construir

LIBRO JUBILAR DEL PROFESOR JORGE LOREDO



Universidad de Oviedo Universidá d'Uviéu University of Oviedo

2020



Reconocimiento-No Comercial-Sin Obra Derivada (by-nc-nd): No se permite un uso comercial de la obra original ni la generación de obras derivadas.



Usted es libre de copiar, distribuir y comunicar públicamente la obra, bajo las condiciones siguientes:



Reconocimiento - Debe reconocer los créditos de la obra de la manera especificada por el licenciador:

Álvarez García, Rodrigo; Ordoñez Alonso, Almudena (editores). (2020). Recursos minerales y medioambiente: una herencia que gestionar y un futuro que construir. Libro jubilar del profesor Jorge Loredo. Universidad de Oviedo.

La autoría de cualquier artículo o texto utilizado del libro deberá ser reconocida complementariamente.



No comercial - No puede utilizar esta obra para fines comerciales.



Sin obras derivadas - No se puede alterar, transformar o generar una obra derivada a partir de esta obra.

© 2020 Universidad de Oviedo © Los autores

Algunos derechos reservados. Esta obra ha sido editada bajo una licencia Reconocimiento-No comercial-Sin Obra Derivada 4.0 Internacional de Creative Commons.

Se requiere autorización expresa de los titulares de los derechos para cualquier uso no expresamente previsto en dicha licencia. La ausencia de dicha autorización puede ser constitutiva de delito y está sujeta a responsabilidad. Consulte las condiciones de la licencia en: <u>https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/legalcode.es</u>



Esta Editorial es miembro de la UNE, lo que garantiza la difusión y comercialización de sus publicaciones a nivel nacional e internacional

Servicio de Publicaciones de la Universidad de Oviedo Edificio de Servicios - Campus de Humanidades 33011 Oviedo - Asturias 985 10 95 03 / 985 10 59 56 <u>servipub@uniovi.es</u> www.publicaciones.uniovi.es

> ISBN: 978-84-17445-95-9 DL AS 1451-2020



Jorge Loredo Pérez

Índice

PRÓLOGO	13
Santiago García Granda, Rector de la Universidad de Oviedo	

SEMBLANZA PERSONAL

Bosquejo a vuelapluma de Jorge Loredo Pérez, alumno, colega, colabo- rador y, sobre todo, amigo entrañable <i>J. García-Iglesias.</i>	17
Jorge Loredo: un compañero de viaje y un maestro de vida N. Roqueñí.	21
Casi un cuarto de siglo trabajando con Jorge: una experiencia de vida. <i>A. Ordóñez.</i>	25
Jorge Loredo: un gran hombre, un gran científico, un gran maestro y, ante todo, una gran persona <i>M. I. Rucandio.</i>	29
ARTÍCULOS CIENTÍFICO-TÉCNICOS	
¿Se está gestando una nueva crisis del petróleo? I. Álvarez.	33

Mineralogía magnética aplicada al estudio de los yacimientos; repaso sobre el magnetismo de los minerales y ejemplos de aplicación: el me- tasomatismo ferrífero de la dolomía encajante de las mineralizaciones Zn-Pb-Ba de La Florida e historia de los «gossans» de la Faja Pirítica	
Ibérica L. Barbanson y M. Essalbi	71
Nuevo método de cálculo de recursos y reservas minerales para cuer- pos minerales de forma tabular – Aplicación al proyecto Carlés <i>C. Castañón, A. Martin-Izard, I. Diego</i> y <i>D. Arias</i>	83
Determinación de niveles de fondo y referencia de elementos traza en suelos: un enfoque metodológico avanzado <i>E. Chacón, A. Callaba, P. Fernández-Canteli, F. Barrio-Parra,</i> <i>M. Izquierdo-Díaz</i> y <i>E. de Miguel</i>	93
Historia de las aguas minerales y termales M. M. Corral, M. E. Galindo, J. Á. Díaz, C. Ontiveros y J. M. Fernández.	105
Mobility of Thallium and other trace elements in mine drainage waters from two carbonate-hosted Lead-Zinc ore deposits in the northeastern Italian Alps <i>S. Covelli, E. Pavoni, N. Barago, F. Floreani, E. Petranich, M. Crosera,</i> <i>G. Adami</i> & D. Lenaz	115
Comentarios heterodoxos sobre el cambio climático <i>J. R. Fernández</i>	129
The INCHaPA project: methodology for the study of historic quarries associated with the architectural heritage J. Fernández, E. Álvarez, J. M. Baltuille & J. Martínez	141
Metodologías de fraccionamiento secuencial como herramienta útil para la evaluación de la movilidad de mercurio y arsénico y su impacto en la cuenca minera de Asturias <i>R. Fernández-Martínez, A. Ordóñez, R. Álvarez</i> e <i>I. Rucandio</i>	153
Recursos geotérmicos en Asturias <i>C. García de la Noceda</i>	167
Análisis de la presencia de mercurio en diferentes compartimentos am- bientales del estuario del río Nalón como consecuencia de la minería <i>E. García-Ordiales, N. Roqueñí, P. Cienfuegos, S. Covelli</i> y <i>L. Sanz-Prada</i>	179
Contribución al conocimiento de la geología económica en la cuenca del río Esva <i>S. González-Nistal, R. Álvarez</i> y <i>F. Ruiz</i>	193

Escombreras asociadas a minería de sulfuros: pasivo ambiental y poten- cial activo económico desde una perspectiva de minería circular J. A. Grande, J. M. Dávila, J. C. Fortes, M. Santisteban, A. M. Sarmiento, F. Córdoba, M. Leiva, M. L. de la Torre, A. Jiménez, J. Díaz-Curiel, B. Biosca, A. T. Luís, N. Durães, E. A. Ferreira da Silva, M. J. Rivera, J. Aro- ba, B. Carro, J. Borrego y J. A. Morales.	205
Mercurio en Almadén – datos recientes (2000-2020) sobre su presencia en el medioambiente y sus implicaciones P. L. Higueras, J. M. Esbrí, E. García-Ordiales y J. D. Peco	219
Evaluación medioambiental temprana de riesgos a la salud, a la seguri- dad y al propio medioambiente por proyectos geo-energéticos <i>A. Hurtado</i> y <i>S. Eguilior</i>	245
European dimension of the social license to operate in mining <i>K. Komnitsas</i>	257
El cambio climático, las tecnologías limpias y la minería <i>J. F. Llamas</i>	265
Las aguas subterráneas y los acuíferos: su carácter estratégico en esca- sez y periodos de sequía <i>J. Antonio López-Geta</i>	277
Comportamiento del agua de mina en instalaciones geotérmicas: Aná- lisis de un caso particular <i>C. Loredo</i>	297
Una tecnología para reducir las emisiones: el almacenamiento geológico de CO ₂ <i>R. Martínez Orío</i> y <i>P. Fernández-Canteli</i>	309
Perspectivas sobre reducción de emisiones de mercurio originadas en la producción de energía <i>M. R. Martínez Tarazona, M. A. López Antón</i> y <i>R. García</i>	321
Almacenamiento de energía térmica y eléctrica en minas subterráneas cerradas: situación actual y balances de energía <i>J. Menéndez</i>	333
Contribución del yacimiento de Carlés a la mineralogía española <i>M. Mesa</i>	345
La descarbonización de las industrias minerales en el Principado de Asturias <i>A. Olay</i>	357

Notas sobre liderazgo J. C. Rodríguez-Ovejero	367
Viabilidad económica ambiental para la recuperación o reducción del consumo de agua de plantas de procesamiento de oro J. Soto, J. Melendez y P. Cienfuegos	377
La explotación minera del karst fósil en la sierra del Aramo: del Calco- lítico al siglo xx <i>M. Suárez</i>	391

MINERALOGÍA, TEXTURA Y GEOQUÍMICA DE DEPÓSITOS MINERALES Y RESIDUOS MINEROS: UNA HERRAMIENTA DE INTERÉS EN ESTUDIOS DE CONTAMINACIÓN DE SUELOS

Rodrigo Álvarez, Jessica Álvarez-Quintana y *Almudena Ordóñez* Escuela de Ingeniería de Minas, Energía y Materiales, Universidad de Oviedo, España

RESUMEN

En este trabajo se presentan tres casos de contaminación en suelos por As derivada de actividad minera abandonada. Se han escogido tres mineralizaciones tipo (greisen, skarn e hidrotermal) y se ha tratado de ver la influencia de la mineralogía y la textura (además, evidentemente, de la geoquímica) de los residuos mineros en la afección al suelo. El trabajo se completa con una comparativa, en primera aproximación, de los resultados de un análisis mediante extracción secuencial con las observaciones realizadas mediante microscopía electrónica. Ambos métodos cuentan con ventajas y hándicaps, y presentan encuentros en algunas fracciones y desencuentros en otras. Las técnicas microscópicas sirven, en este caso, para poner de manifiesto ciertas limitaciones de la extracción secuencial, principalmente su carácter subjetivo en la interpretación.

1. INTRODUCCIÓN

Existe, en la actualidad, una bibliografía muy extensa, tanto de carácter científico como técnico, sobre la contaminación de suelos por actividades mineras clausuradas. En los años 90 del siglo pasado comienzan a ver la luz los estudios ambientales de este tipo, con un carácter multidisciplinar y generalista, centrados principalmente en cuantificar los niveles totales de los contaminantes de interés en cada caso. Con la entrada, a partir del fin del siglo xx, de las metodologías de evaluación del riesgo (heredadas de la Environmental Protection Agency) empieza a ponerse de manifiesto la importancia de conocer en detalle las especies en las que aparecen los contaminantes de interés, habida cuenta de que únicamente la fracción biodisponible de los mismos es la que debe computar en la estimación del riesgo: lo más habitual

es que esta caracterización se lleve a cabo por medio de métodos meramente químicos, conocidos como «extracción secuencial selectiva» o «fraccionamiento secuencial» que, atacando a la muestra de suelo con diferentes extractantes, permiten conocer las cantidades de contaminantes que se asocian a materia orgánicas, aquellas que se encuentran adsorbidas en arcillas o en carbonatos, las asociadas a óxidos de Fe...

Estas técnicas, que constituyen una herramienta útil (aunque tediosa en su ejecución) han sido objeto de críticas desde hace tres décadas (ver, entre otros, Nirel y Morel, 1990; Bacon y Davidson, 2008; Vollprecth *et al.*, 2020) debido principalmente a la subjetividad en la interpretación mineralógica de las diferentes fracciones que se obtienen. En algunos trabajos puntuales se combinan los resultados de la extracción secuencial con estudios mediante métodos convencionales en mineralogía, principalmente (micro) difracción de rayos X, microscopía electrónica (de barrido y de transmisión) y microsonda electrónica (ver, entre otros, Matera *et al.*, 2003; Lee *et al.*, 2005; Petrunic *et al.*, 2006; Filippi *et al.*, 2007; Basu y Schreiber, 2013; Rieuwerts *et al.*, 2014). Esta combinación ofrece, desde el punto de vista de los autores, una aproximación mucho más realista y permite precisar de forma objetiva los resultados de la extracción secuencial selectiva.

En este trabajo se presenta, conjunta y comparativamente, el estudio de tres suelos contaminados por actividades mineras abandonadas, poniendo de manifiesto las aportaciones que las técnicas propias del estudio de sólidos minerales (mineralogía-textura-geoquímica) pueden ofrecer en los estudios de suelos contaminados. Todo ello se realiza sobre tres mineralizaciones ricas en As, correspondientes a otros tantos tipos diferentes de modelos de yacimientos minerales.

2. ÁREAS DE ESTUDIO

Para poder realizar apreciaciones sobre el papel que juegan las características mineralógicas, texturales y geoquímicas del depósito mineral (y de los residuos mineros) en la contaminación de suelos, se han seleccionado tres emplazamientos en los que ha habido minería antigua, y en los que la presencia de As es manifiesta. Además, se ha extremado la precaución en la selección de tal forma que se integren los tres tipos de mineralizaciones en los que el As suele aparecer en la naturaleza: de mayor a menor temperatura, se correspondería con los modelos conocidos como *greisen* (neumatolítico), *skarn* (neumatolítico) e *bidrotermal.* A continuación, se describen brevemente, siguiendo el orden que se acaba de citar.

2.1. Mina Rita (Compludo, Ponferrada, León)

La mina Rita (ver Fig. 1a) es un conjunto de labores que se sitúan unos 200-300 al NE de la localidad de Compludo, término municipal de Ponferrada (X_{UTM} =706.223; Y_{UTM} =4.705.280, datum ETRS89, huso 29). Se trata de filones de cuarzo mineralizados con arsenopirita, no observables en afloramiento, que fueron beneficiados para As en al menos 4 niveles (cotas 900-1040 m) durante las décadas de los 40 y 50 del siglo pasado. La mineralización encaja en una potente serie cuarcítico-pizarrosa de edad Cambro-Ordovícica conocida como *Serie Los Cabos* en la Zona Astur Occidental-Leonesa. Según Álvarez-Quintana (2019), la dirección de los filones es N140E, buzando de media 78° al SW. Se trata de un indicio sobre el que no existen registros bibliográficos, a excepción de la correspondiente ficha de la base de datos de indicios asociada al mapa geológico y minero 1: 400000 de Castilla y León (SIEMCALSA, 2020), donde se estiman unos 1000 m³ de escombreras y se propone, acertadamente, una más que probable asociación con un granito no aflorante.

2.2. Mina Tres Amigos (Carracedo, Polentinos, Palencia)

La mina Tres Amigos (ver Fig. 1b) se sitúa en el monte Carracedo, sobre valle del arroyo de Parrazales y el embalse de La Requejada, unos 2,5 km al E de la villa de Polentinos, en el norte de la provincia de Palencia (X_{UTM} =377.316; Y_{UTM} =4.755.153, huso 30). Es la mayor de un conjunto de tres minas, próximas entre sí, que constituyen un skarn granatífero-anfibólico de Cu-As-Au (Martín-Izard *et al.*, 1986) que fue explotado en varias épocas, habiéndose abandonado los trabajos de forma definitiva en 1961 (SIEMCALSA, 2020). Se trata de un skarn de alta temperatura asociado a cuerpos intrusivos dioríticos y granodioríticos que se emplazan sobre calizas carboníferas (Fm Brañosera, Martín-Izard *et al.*, 1986) y cuya paragénesis está dominada por calcopirita, arsenopirita, magnetita y pirita. En la actualidad, se encuentra dentro del permiso de investigación «Estalaya», que pertenece a SIEM-CALSA. Existen, distribuidas a lo largo del trazado del arroyo que drena el valle (entre 1100 y 1150 m s. n. m.), al menos una decena de escombreras cuyo volumen se podría estimar en al menos 5000 m³.

2.3. Mina de Las Viescas (Riaño, León)

La mina de Las Viescas, también conocida como mina de Bachende, se encuentra localizada unos 2 km al SW de Riaño, en el NE de la provincia de León, a una altitud entre 1150 y 1200 m (X_{UTM}=332.972; Y_{UTM}=4.758.661, huso 30) y dentro de la Unidad del Pisuerga-Carrión, cerca de su límite con la Cuenca Carbonífera Central. La roca encajante es una caliza de edad westfaliense conocida como Calizas de Bachende, en la que aparecen filones y masas irregulares de sulfuros que fueron explotados hasta mediados del siglo xx por su contenido en As. Actualmente se conservan dos escombreras de ladera de gran tamaño (ver Fig. 1c) que se disponen muy cerca del nivel de inundación del embalse de Riaño y en las que es muy frecuente la presencia de fragmentos de roca con arsenopirita y pirita dispersas. Álvarez et al. (2006) indican que se trata de un depósito hidrotermal de baja temperatura intensamente silicificado que, además de arsenopirita y pirita, presenta cantidades accesorias de marcasita, estibina, ocres de Sb, rejalgar y goethita. Los autores anteriores realizan un muestreo del suelo del entorno de la mina, en el que llegan a determinar concentraciones de As de hasta 23800 mg/kg.

3. MINERALIZACIONES Y RESIDUOS MINEROS

Los fenómenos de contaminación de suelos que se presentan en este trabajo tienen como denominador común un origen ligado a la disposición de



Fig. 1. a) Localización de la mina Rita (encuadre borizontal: 2 km) y escombrera de mineral de baja ley en Compludo. b) Localización de la mina Tres Amigos (encuadre borizontal: 6 km) y labores a cielo abierto sobre la masa principal explotada. c) Situación de la mina Las Viescas (escala igual que la imagen anterior) y vista, desde la parte superior de las labores, de las escombreras

residuos mineros a la intemperie, durante décadas, y sin medidas de protección ambiental. Así, resulta oportuno estudiar las características de estos residuos que ejercen influencia sobre la dispersión de contaminantes en el medioambiente; de entre ellos, además de los aspectos geoquímicos, resultan de interés tanto la mineralogía como la textura. En este capítulo se exponen los principales hallazgos de los estudios realizados sobre muestras minerales recogidas en las escombreras. Debido a las limitaciones en cuanto a extensión, únicamente se entrará en detalle en los aspectos relativos al As.

3.1. Mina Rita (Compludo, Ponferrada, León)

La mineralización metálica de mina Rita presenta las características típicas del modelo greisen: filones de cuarzo de potencia aparentemente centi- o decimétrica, con cristales de moscovita de muy pequeño tamaño en las salbandas, sobre un encajante esquistoso. Estos filones de cuarzo cristalino y de tamaño grueso, lechoso, presentan como fase mineral metálica casi exclusiva la arsenopirita. Su tamaño de grano es muy variable, abarcando desde las 100 um hasta tamaños milimétricos, aunque rara vez supera 1 mm de diámetro máximo. Presenta muy frecuentemente fracturación transgranular, clara tendencia al idiomorfismo y, en ocasiones, un ligero reemplazamiento por escorodita. La neoformación de escorodita se realiza sobre las zonas perimetrales de los cristales o, más frecuentemente, a partir de las fracturas que afectan a la arsenopirita (ver Fig. 2a). El desarrollo de la escorodita es modesto en los filones de cuarzo, pero casi completo en muestras mineralizadas del esquisto encajante. La arsenopirita viene acompañada por pirita, esfalerita y galena, todas ellas en cantidades muy exiguas. Las dos últimas presentan textura de relleno de espacios vacíos y, por lo tanto, carácter tardío. Por medio de SEM-EDS se ha podido comprobar que la esfalerita contiene cantidades detectables de Cd. Mediante esta técnica también ha sido posible determinar la presencia (también testimonial) de fosfatos no identificados de As-Pb (Fe-Al).

3.2. Mina Tres Amigos (Carracedo, Polentinos, Palencia)

Las muestras recogidas en las escombreras de la mina Tres Amigos revelan una paragénesis dominada por calcopirita, arsenopirita y, en menor medida pirita y cuarzo hidrotermal, con cantidades menores de otros óxidos. Los dos sulfuros mayoritarios aparecen en tamaños milimétricos, mostrando el claro carácter precoz de la calcopirita, que en ocasiones presenta, por sus partes perimetrales, un tímido reemplazamiento por covellita y posiblemente calcosina. Tanto la calcopirita como la arsenopirita se encuentran muy fracturadas (ver figura siguiente): a partir de las fracturas, y en bandas de espesor en el orden de las pocas decenas de micra, se neoforma escorodita. Una parte importante de los fragmentos de roca mineralizada depositados en las diferentes escombreras presenta un marcado carácter de alteración supergénica que se traduce en la presencia de precipitados crustiformes que rellenan espacios vacíos de óxidos de Fe (seguramente goethita), muy frecuentemente con contenidos importantes de As (hasta el 7%): así, se podría establecer que la precipitación de óxidos/oxihidróxidos de Fe supergénicos es, a la vez, un mecanismo eficaz en la retención de As.

3.3. Mina de Las Viescas (Riaño, León)

La mineralización de Riaño presenta signos evidentes de un carácter hidrotermal, que mineraliza a la roca encajante de forma masiva con pequeños cristales, bien definidos, de arsenopirita. El encajante presenta tamaño de grano grueso, con claros síntomas de recristalización. El tamaño más común de la arsenopirita (considerando cristales individuales) se sitúa en 30-50 µm, aunque los agregados de cristales pueden alcanzar tamaños milimétricos. A la arsenopirita la acompañan en la paragénesis pirita (en ocasiones recrecida), estibina y esfalerita. Los resultados de SEM-EDS indican que tanto la pirita como la estibina son arsenicales, y que la esfalerita es ferrífera y contiene cantidades de Cd en el orden del 1-2%. La estibina y el conjunto de las especies citadas se encuentran sin alteración evidente; la estibina presenta un llamativo y frecuente hábito acicular que en ocasiones deja entrever su carácter temprano con respecto a la pirita (ver Fig. 2); su tamaño varía desde varias decenas hasta pocas centenas de micra, mientras que la pirita y esfalerita generalmente superan con creces las 100 µm. Todos los sulfuros presentan hábitos subidiomorfos, a excepción de la arsenopirita, que es siempre idiomorfa.



Fig. 2. (a) Residuos mineros de mina Rita. A la izquierda, cristal subidiomorfo de arsenopirita, con alteración incipiente (encuadre: 650 µm). A la derecha se observa cómo la escorodita reemplaza casi completamente a la arsenopirita (encuadre: 1,3 mm). (b) Residuos mineros de la mina Tres Amigos: a la izquierda, calcopirita y arsenopirita intensamente fracturadas (encuadre: 2,6 mm) y a la derecha, precipitados químicos de óxidos de Fe ricos en As tapizando parcialmente huecos de lixiviación (encuadre: 1,3 mm). (c) Residuos mineros de la mina de Las Viescas: a la izquierda, arsenopirita densa y finamente dispersa en el encajante carbonatado; a la derecha, aspecto típico de todas las fases (Aspy: arsenopirita; Sph: esfalerita; Py: pirita y Stb: estibina). En ambos casos el encuadre es 1,3 mm

MINERALOGÍA, TEXTURA Y GEOQUÍMICA DE DEPÓSITOS MINERALES Y RESIDUOS MINEROS

4. AFECCIÓN A LOS SUELOS

En cada uno de los tres emplazamientos estudiados se recogieron selectivamente muestras de suelos (5 en mina Rita, 8 en la mina Tres Amigos y 9 en la mina de Las Viescas) en aquellos puntos que *a priori* se podían considerar como más afectados, principalmente zonas anexas a las labores mineras y otras inmediatamente aguas abajo de las escombreras. El objetivo no era, pues, establecer un mapa de la afección en el entorno, sino disponer de muestras de suelos con contenidos elevados en As y otros metales para ver su modo de ocurrencia en los suelos.

Estas muestras fueron llevadas al laboratorio y preparadas siguiendo los protocolos estándar de secado, eliminación de materia vegetal, desagregación y tamizado habituales en los suelos. Finalmente, sobre la fracción menor de 125 µm se realizó un análisis elemental mediante fluorescencia de rayos por medio de un equipo portátil Niton XL3t en el laboratorio de Investigación de Yacimientos de la Escuela de Ingeniería de minas, energía y materiales de Oviedo. La localización de los puntos de muestreo se muestra en la Fig. 3 y los resultados de los análisis se muestran en la Tabla 1.

Según los valores de la Tabla 1, en una primera aproximación ya se pone de manifiesto que la afección por As en los suelos, en valores absolutos, es mucho mayor en la mina Las Viescas (88393 mg/kg de As de media) que en la mina Tres Amigos (12146 mg/kg de As) y en esta, a su vez, mucho mayor que en la mina Rita (5043 mg/kg de As). Esta misma prelación se mantiene para el Fe y resulta inversa para el Mn. Cabe poner de manifiesto que la mina Tres Amigos, como cabía esperar, proporciona los mayores valores de Cu contenido en



Fig. 3. Situación de las muestras. Izquierda superior: mina Rita (Compludo); Izquierda inferior: mina Tres amigos (Carracedo); Derecha: mina Las Viescas (Riaño)

el suelo. Por su parte, los niveles de Hg son igualmente elevados en los suelos de la mina Las Viescas (110 mg/kg de media), pero este elemento no es detectado en el resto de muestras (a excepción de una muestra en mina Rita). La presencia de Sb en los suelos también es relevante en los dos emplazamientos con mineralizaciones de menor temperatura. Todo lo anterior tiene una explicación lógica y sencilla atendiendo a las características señaladas en el apartado anterior: en todos los casos la fase primaria portadora de As más importante (prácticamente única) es la arsenopirita. La diferencia se encuentra en que en el depósito hidrotermal de Riaño presenta, a diferencia de los otros dos, un encajante más soluble y una textura de la fuente de As con mayor superficie específica, lo que se traduce en una mayor movilización del As.

Tabla 1. Resultado de los análisis elementales de las muestras señaladas en la figura anterior (mg/kg; <LOD: por debajo del límite de detección de la técnica)

Muestra	Emplazamiento	As	Ba	Co	Cu	Fe	Hg	Mn	Ni	Pb	S	Sb	Zn
1		615	237	< LOD	33	27942	< LOD	1179	61	44	< LOD	< LOD	112
2		9026	< LOD	< LOD	67	41827	11	1743	< LOD	310	1747	< LOD	207
3	Mina Rita	2016	< LOD	< LOD	51	31666	< LOD	1414	< LOD	96	420	< LOD	144
4		722	< LOD	110	38	29436	< LOD	3496	< LOD	97	700	< LOD	221
5		12840	332	< LOD	41	138907	< LOD	5701	85	699	965	< LOD	172
6		20174	237	< LOD	6571	189922	< LOD	4063	118	< LOD	1485	532	326
7		51331	247	799	3115	489492	< LOD	1527	< LOD	< LOD	3436	959	248
8		1065	< LOD	118	864	30371	< LOD	350	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	116
9	Mina Tres Amigos	4514	91	177	2645	60453	< LOD	863	75	< LOD	< LOD	105	124
10	Milla Tres Alligos	1928	< LOD	121	509	41561	< LOD	1158	< LOD	< LOD	554	< LOD	119
11		4137	< LOD	172	3632	50033	< LOD	1656	85	< LOD	914	118	466
12		12249	206	< LOD	6844	150006	< LOD	2327	135	< LOD	786	335	935
13		1775	< LOD	143	1597	48059	< LOD	952	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	141
14		46810	229	< LOD	298	143313	50	508	102	108	3853	313	359
15		972	< LOD	< LOD	31	36111	< LOD	1088	108	< LOD	< LOD	< LOD	56
16		26903	< LOD	393	109	91557	45	1064	< LOD	70	3292	< LOD	212
17		65979	229	< LOD	236	203996	75	1039	169	102	7045	177	266
18	Mina Las Viescas	140150	145	< LOD	526	488617	160	1759	< LOD	182	5113	328	370
19	-	131303	144	< LOD	663	701787	148	2118	< LOD	280	2000	312	419
20		47711	215	499	284	191691	31	1576	113	101	3116	224	177
21	1	155170	< LOD	1374	597	706386	207	1773	< LOD	325	1773	332	340
22]	180545	< LOD	< LOD	524	571594	172	1197	< LOD	205	6862	393	375

En una situación intermedia se encontraría el caso de la mina de Carracedo, donde la ganga combina silicatos y carbonatos, y la arsenopirita se presenta en cristales de buen tamaño, aunque muy fracturados. Como se describe en el apartado 3.2, hay un papel importante por parte de los óxidos de Fe supergénicos en la captación de parte del As movilizado, que no llega al suelo. Finalmente, la mayor parte de la arsenopirita de Compludo está protegida por el cuarzo cristalino de grano grueso que forma los filones explotados, lo que frena la meteorización química de la mineralización primaria que sí tiene lugar, con intensidad desigual, en los otros dos casos. Cuando existe arsenopirita dispersa en el encajante pizarroso, la movilidad del As es algo mayor, pero reducida en todo caso. Los casos del Fe, Cu, Hg y Sb también se pueden explicar en términos de textura, mineralogía y composición de los residuos mineros, pero, como se adelantaba en la introducción, su tratamiento excede el alcance de este trabajo. Con objeto de conocer un poco mejor el reparto y modo de ocurrencia de los metales y As en el suelo, la totalidad de las muestras anteriores se enviaron a un laboratorio externo (Bureau Veritas Mineral Laboratories, Canadá) para realizar un fraccionamiento secuencial, realizado según el procedimiento descrito en Hall (1998). Existen diversos protocolos para llevar a cabo los ensayos de fraccionamiento, cuyas diferencias esenciales son los agentes extractantes (o su concentración) o la interpretación en las fracciones obtenidas. Se ha seleccionado el método citado frente a otros igualmente reconocidos (Tessier *et al.*, 1979; Ure *et al.*, 1993; Larios *et al.*, 2012) porque permite diferenciar, además de las fracciones idealmente asociadas a la materia orgánica y a las arcillas, las relacionadas, por una parte, con los óxidos de Mn y por otra parte, con los de Fe. En la Tabla 2 se muestra, de forma sintética, el procedimiento:

Fracción	Extractante	Interpretación
LH101	Agua desmineralizada	Fracción soluble
LH102	Acetato amónico 1M	Fracción adsorbida en arcillas y coprecipitada en carbonatos
LH103	Pirofosfato sódico 0,1M	Fracción asociada a materia orgánica
LH104	Hidroxilamina 0,1M	Fracción asociada a óxidos/hidróxidos de amorfos de Mn
LH105	Hidroxilamina 0,25M	Fracción asociada a óxidos/hidróxidos de Fe y óxidos cristalinos de Mn

Tabla 2	Protocolo	soquido on	01	fraccionamionto	socumental
14014 2.	110100010	seguino en	ei.	Juccionanienio	sechenciai

Los resultados obtenidos para el As en las muestras analizadas se muestran en la Tabla 3.

Muestra	LH101	LH102	LH103	LH104	LH105
1	2,3	3,6	71,3	74,6	56,6
2	74,6	84,9	788,5	635,1	2648,1
3	34,0	38,4	452,2	265,7	253,9
4	8,9	7,6	84,6	61,0	102,3
5	48,8	55,6	754,0	964,1	2606,6
6	18,1	91,8	1023,3	1640,6	3194,7
7	4,8	73,5	3626,5	1096,3	4797,6
8	4,5	15,1	331,3	189,7	300,0
9	18,2	41,3	532,1	730,2	898,4
10	4,9	12,4	655,4	208,6	414,5
11	14,4	49,7	465,5	405,6	987,9
12	40,3	80,6	858,1	1522,7	1725,8
13	7,8	7,0	391,5	267,6	601,2
14	92,3	115,4	1227,8	205,9	3134,1
15	3,3	11,8	105,4	81,9	135,8
16	30,7	208,8	3210,3	1809,3	5782,3
17	119,0	415,5	2076,7	627,8	6168,5
18	143,9	544,9	4385,6	603,6	7270,2
19	162,1	510,8	4446,9	719,3	5241,0
20	75,9	142,0	1571,9	1005,6	4279,7
21	169,2	604,5	4261,4	1124,0	6272,4
22	155,0	558,1	4298,1	544,4	5865,9

Tabla 3. Resultado	s del fra	accionamiento	secuencial	para	el As	(mg/kg)
--------------------	-----------	---------------	------------	------	-------	---------

.

En una primera aproximación, si se comparan los resultados de las tablas 1 y 3, se pueden extraer las siguientes evidencias:

- A) La diferencia entre la suma de las fracciones y el contenido total en As de las muestras, que se podría asumir por simplificación como As «residual» (el que forma soluciones sólidas en minerales estables o es estructural en las especies propias) es, en la mayor parte de los casos, superior al 50%. Esto indica que se trata de restos o productos de alteración de los fragmentos de roca existentes en las escombreras y que, por lo tanto, la mayor parte de la dispersión es de naturaleza mecánica y no química.
- B) La cantidad de As en la fracción soluble y en asociación con arcillas es muy baja, no superando, en cualquier caso y en términos relativos, el 2% del As total en las muestras.
- C) Las cantidades relativas de As asociado a la fracción orgánica del suelo son bastante variables, y suponen, con respecto al As total, unos valores medios del 12,07% (mina Rita), 16,17% (mina Tres Amigos) y 4,83% (mina Las Viescas). Estos valores son similares a los obtenidos para la fracción asociada a óxidos de Mn poco cristalinos, en este caso con una menor variabilidad entre muestras.
- D) La fracción asociada a los óxidos de Fe es la más importante cuantitativamente de todas las analizadas, en valores medios. Como aproximación genérica, podríamos establecer que los óxidos de Fe fijan, en líneas generales, el doble de As que los de Mn. Sin embargo, si nos fijamos en los valores de la Tabla 1 para Fe y Mn, el primero siempre está uno o dos órdenes de magnitud por encima del último, lo cual indica que los óxidos de Mn son mejores sorbentes para el As que los de Fe. Esto puede deberse, tal y como apunta Hall (1998) y entre otros factores, a que presenta más estados de oxidación (+2, +3 y +4) y forma compuestos no estequiométricos, pobremente cristalinos.
- E) Las muestras con mayores concentraciones de As (18, 19, 21 y 22) presentan las mayores proporciones de este metaloide en lo que se ha denominado *fracción residual*, evidenciando un origen relacionado con restos de mineral: de otra forma, sería difícil explicar concentraciones en un suelo superiores al 10% en As elemental.

Muestras seleccionadas de los suelos analizados fueron finamente desagregadas y estudiadas mediante técnicas de microscopía electrónica, tanto de barrido (SEM) como de transmisión (HRTEM) en los servicios científicotécnicos de la Universidad de Oviedo. En el primer caso, el equipo utilizado fue un modelo JEOL 5600 y, en el segundo, un JEM JEOL-2100, ambos equipados con módulos de microanálisis EDS. La cuantificación de componentes resulta viable mediante estas técnicas de imagen, pero la cuantificación de la distribución de elementos entre fases es demasiado compleja como para abordarla con garantías. En cualquier caso, se presentan a continuación algunas consideraciones relacionadas con las interpretaciones de los resultados del fraccionamiento secuencial (ver párrafos anteriores).

A) Que la fracción residual sea la mayoritaria encaja bien con las observaciones de SEM realizadas sobre las muestras de suelo. Con detección de electrones retrodispersados, destacan bien ciertos gra-



nos, generalmente angulosos, con características propias de restos del mineral alterado (se ilustra en la siguiente imagen).

Fig. 4. Muestra de suelo (muestra 2 de las Tablas 1 y 3) en una imagen representativa, tomada con el SEM en detección de electrones retrodispersados. Se incluyen dos diagramas de energías de microanálisis llevados a cabo sobre las partículas señaladas (en la parte superior, óxidos de Fe-Mn con contenidos menores de As y, en la parte inferior, escorodita)

B) La retención de As sobre la superficie de las arcillas recogida en la Tabla 3, por el contrario, no está en su aspecto cuantitativo tan en consonancia con las observaciones de microscopía electrónica. Las partículas de arcillas son muy frecuentes en las muestras de suelo: en la siguiente figura se presentan dos ejemplos.



Fig. 5. Imágenes (HRTEM) de dos láminas de minerales del grupo de las arcillas y distribución de Mg, Fe y As

En la mayor parte de este tipo de partículas, la resolución del microanálisis EDS es suficiente como para detectar y cuantificar la presencia de As, cuyos contenidos medios se sitúan en un 1-2%, con valores puntuales que llegan a superar el 5%. En particular, en la Fig. 5, el contenido medio en As en la partícula superior es del 2,29% y resulta del 1,53% en la de la fila inferior. En los mapas de distribución de la figura anterior se puede apreciar cómo el As se reparte de forma más o menos homogénea sobre la superficie examinada, con similitudes importantes en relación a Fe y, sobre todo, Mg. Teniendo en cuenta lo anterior, y aun siendo muy conservadores, la cantidad de As asociado a arcillas, habrá de ser superior a los valores que proporciona el método LH102.

- C) En relación a la fracción del As idealmente asociado a la materia orgánica, la situación es la contraria que la descrita anteriormente para el caso de las arcillas. La totalidad de las muestras, a excepción de las 16 y 17, son muestras minerales, muy pobres en materia orgánica. Mediante microscopía electrónica se han podido realizar algunas medidas sobre esta fase, no siendo posible detectar As en ningún caso. Así, el método del fraccionamiento secuencial parece sobrevalorar el papel de la parte orgánica del suelo en la retención de As.
- D) Finalmente, tanto los óxidos de Fe como los de Mn (son frecuentes los óxidos mixtos) han sido también analizados de forma individual en algunas muestras de suelo y, al igual que ocurre con las arcillas, se detecta la presencia de As (no en todos los casos) proporciones algo por encima de las citadas para las arcillas (véase, por ejemplo, el cristal de la parte superior derecha de la Fig. 4, que contiene un 5,54% de As).

5. CONCLUSIONES

En este trabajo se presentan tres casos de suelos afectados por As y relacionados con actividades mineras clausuradas. La abundancia y distribución de metales y As en los suelos se encuentra muy directamente relacionada con las características geoquímicas, pero también mineralógicas y texturales de la mineralización que en cada uno de los casos ha sido beneficiada (greisen, skarn, depósito hidrotermal). En particular, el carácter más o menos inerte de la roca de caja y el tamaño de grano (superficie específica) juegan un papel determinante en la intensidad de la afección.

Los niveles de metales y As en los suelos pueden llegar a ser muy elevados y se deben, en buena parte (comúnmente, de forma mayoritaria) a fenómenos de dispersión mecánica de fragmentos de roca mineralizada que han sido integrados en los suelos y han sufrido un transporte reducido. La dispersión química también existe, y ha tratado de profundizarse en su conocimiento por dos vías, en paralelo: por una parte, mediante el análisis por fraccionamiento secuencial de las muestras de suelo y, por otro, mediante su examen con técnicas propias de la mineralogía (microscopía electrónica). Los resultados cruzados de los métodos químicos y microscópicos presentan tanto afinidades (en la fracción residual y en el papel que juegan los óxidos de Fe y Mn) como diferencias (en lo que se refiere a la cantidad de contaminante -As- asociado a las fracciones arcillosa y orgánica). En este sentido, la subjetividad de la interpretación de los métodos químicos debe ser subordinada a las certezas que proporciona, con todas sus limitaciones, el sistema de microscopía electrónica combinado con microanálisis.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Álvarez, R., Ordóñez, A., Loredo, J., 2006. Geochemical assessment of an arsenic mine adjacent to a water reservoir (León, Spain). *Environmental Geology*, 50: 873-884.
- Álvarez-Quintana, J., Álvarez, R., Ordóñez, A., Loredo, J., 2019. Mineralogical speciation as a tool in polluted soils assessment: a case study. Proceedings of the 5th International Conference on Environmental Science and Technology, p. 74-80.
- Bacon, J., Davidson, C., 2008. Is there a future for sequential chemical extraction? *Analyst*, 133: 25–46.
- Basu, A., Schreiber, M. E., 2013. Arsenic release from arsenopyrite weathering: Insights from sequential extraction and microscopic studies. *Journal of Hazardous Materials*, 262: 896-904.
- Filippi, M., Doušová, B., Machovi , V., 2007. Arsenic in contaminated soils and anthropogenic deposits at the Mokrsko, Roudný, and Kašperské Hory gold deposits, Bohemian Massif (CZ). *Geoderma*, 139 (1-2): 154-170.
- Hall, G. E. M., 1998. Analytical perspectives on trace element species of interest in exploration. *Journal of Geochemical Exploration*, 61: 1-20.
- Larios, R., Fernández-Martínez, R., Álvarez, R., Rucandio, I., 2012. As pollution and fractionation in sediments and mine waste samples from different mine sites. *Science of the Total Environment*, 431: 426-435.
- Lee, P. K., Kang, M. J., Choi, S. H., Touray, J. C., 2005. Sulfide oxidation and the natural attenuation of arsenic and trace metals in the waste rocks of the abandoned Seobo tungsten mine, Korea. *Applied Geochemistry*, 20 (8): 1687-1703.
- Martín-Izard, A., Palero, F. J., Reguilón, R., Vindel, E., 1986. El skarn de Carracedo (San Salvador de Cantamuda). Un ejemplo de mineralización pirometasomática en el N de la provincia de Palencia. *Stvdia Geológica Salmanticiense*, XXIII: 171-192.
- Matera, V., Le Hécho, I., Laboudigue, A., Thomas, P., Tellier, S., Astruc, M., 2003. A methodological approach for the identification of arsenic bearing phases in polluted soils. *Environmental Pollution*, 126: 51-64.
- Nirel, P. M. V., Morel, F. M. M., 1990. Pitfalls of sequential extraction. *Water Research*, 24(8): 1055-1056.
- Petrunic, B. M., Al, T. A., Weaver, L., 2006. A transmission electron microscopy analysis of secondary minerals formed in tungsten-mine tailings with an emphasis on arsenopyrite oxidation. *Applied Geochemistry*, 21 (8): 1259-1273.
- Rieuwerts, J. S., Mighanetara, K., Braungardt, C. B., Rollinson, G. K., Pirrie, D., Azizi, F., 2014. Geochemistry and mineralogy of arsenic in mine wastes and stream sediments in a historic metal mining area in the UK. *Science of the Total Environment*, 472: 226-234.
- Sociedad de Investigación y Exploración Minera de Castilla y León, S. A. (SIEMCALSA), 2020. *Publicaciones*. Disponible online: http://www.siemcalsa.com/
- Tessier, A., Campbell, P. G. C., Bisson, M., 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, 51: 844–850.
- Ure, A. M., Quevauviller, P., Muntau, H., Griepink, B., 1993. Speciation of heavy metal in soils and sediments. An account of the improvement and harmonisation of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the Commission of the European Communities. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 51: 135-151.

R. Álvarez, J. Álvarez-Quintana y A. Ordóñez

Vollpretch, D., Riegler, C., Ahr, F., Stuhlpfarrer, S., Wellacher, M., 2020. Sequential chemical extraction and mineralogical bonding of metals from Styrian soils. *International Journal of Environmental Science and Technology*, https://doi.org/ 10.1007/s13762-020-02694-0.