

# Aplicación de la geoquímica ambiental a la gestión de aguas enriquecidas en selenio en explotaciones auríferas subterráneas

*An environmental geochemistry approach for Se-enriched water management in underground gold mines*

Diego Baragaño<sup>1</sup>, Edgar Berrezueta<sup>2</sup>, Esther Fernández<sup>3</sup> y José Luis R. Gallego<sup>1</sup>

<sup>1</sup> INDUROT and Environmental Biogeochemistry and Raw Materials Group. Campus of Mieres. University of Oviedo. [diegobcoto@uniovi.es](mailto:diegobcoto@uniovi.es) and [jgallego@uniovi.es](mailto:jgallego@uniovi.es)

<sup>2</sup> Instituto Geológico y Minero de España (IGME, CSIC), C/Matemático Pedrayes 25, 33005 Oviedo, Asturias, Spain. [e.berrezueta@igme.es](mailto:e.berrezueta@igme.es)

<sup>3</sup> Orovalle Minerals S.L., Belmonte de Miranda, Asturias, Spain. [efernandez@orvana.com](mailto:efernandez@orvana.com)

## ABSTRACT

Gold ores in skarns from the El Valle deposit (Asturias, Spain) are formed by two different Cu-Au skarn types, calcic and magnesian, in the Cambrian limestones and dolostones. In the Skarn, Se is an abundant trace element, and thus, during the mining activity was observed that the drained water presents anomalous Se concentrations. In this context, here we addressed a novel study to minimize the Se presence in the water through a comprehensive characterization of the water-rock system. Rock and water samples were taken from selected boreholes to perform a mineralogical and a geochemistry characterization. Results verified the Se presence in the mineralization. Calcic and magnesian skarn did not drain groundwater when drilled, however leaching tests using distilled water revealed a notable concentration of Se in the leached for magnesian skarn material whereas Se was not detected for the calcic skarn. On the other hand, water from the aquifer is drained when limestone is drilled. Accordingly, waterproofing system was proposed to avoid the water-rock interactions in the skarn materials. However, in some cases, the waterproofing should be also applied in limestones with the presence of fractures with disseminated mineralization, where the Se concentration is low but is readily mobile.

**Key-words:** environmental geochemistry, selenium, water management, gold mining.

*Geogaceta*, 71 (2022), 83-86  
ISSN (versión impresa): 0213-683X  
ISSN (Internet): 2173-6545

## Introducción

Las actividades mineras pueden llegar a generar grandes cantidades de agua durante su explotación, que en algunos casos pueden contener metal(oid)es, como arsénico (As), cobre (Cu), selenio (Se), zinc (Zn), entre otros (Baragaño *et al.*, 2020; González-Fernández *et al.*, 2018). Un ejemplo que ha generado interés en los últimos años, considerándose un contaminante emergente, es la problemática ambiental que presenta el Se, ya que puede llegar a inducir impactos en el medio receptor en altas concentraciones (Staicu *et al.*, 2017; Tan *et al.*, 2016). De acuerdo a diferentes organismos públicos, el rango de concentración límite de Se en aguas destinadas a vertido se encuentra entre

10-50 µg/L (Etteieb *et al.*, 2020). Sin embargo, se ha detectado que en explotaciones mineras auríferas localizadas a lo largo del Mundo las concentraciones de Se en las aguas llegan a superar estos límites alcanzando valores entre 100 y 500 µg/L (Etteieb *et al.*, 2020).

El caso de estudio abordado corresponde al depósito El Valle –Boinás (Cu-Au skarn), noroeste de España. Estudios abordados por Cepedal *et al.* (2006; 2008) sobre la mineralización del yacimiento ponen en evidencia la presencia, entre otros, de Se en su mineralización (i.e., pirita enriquecida en As, tetraedrita, bismutinita). En base a los antecedentes presentados, el principal objetivo de este estudio fue utilizar herramientas geoquímicas y, mineralógicas para determinar

## RESUMEN

La mineralización de oro en el yacimiento El Valle (Asturias, España) corresponde a dos tipos diferentes de skarn (cálcico y magnésico). En este yacimiento, el Se es un elemento traza presente en la mineralización, y se ha observado que el agua drenada de la actividad minera presenta concentraciones anómalas de este metaloide. En este trabajo se aborda minimizar la presencia de Se en el agua a partir una caracterización exhaustiva del sistema agua-roca a través de una caracterización geoquímica y mineralógica de muestras procedentes de sondeos de drenaje. Los resultados verificaron la presencia de Se en la mineralización. Durante la ejecución de los sondeos, no se detectó presencia de agua al atravesar los materiales del skarn. Sin embargo, las pruebas de lixiviación con agua destilada sobre el skarn magnésico, mostraron una elevada movilidad del Se, al contrario de lo ocurrido en el caso del skarn cálcico. Por otra parte, durante la perforación de la caliza, se detectó presencia de aguas enriquecidas en Se. En consecuencia, se propuso un sistema de impermeabilización para evitar las interacciones agua-roca en los materiales de la mineralización y en las zonas de caliza que presenten fracturas con mineralización diseminada.

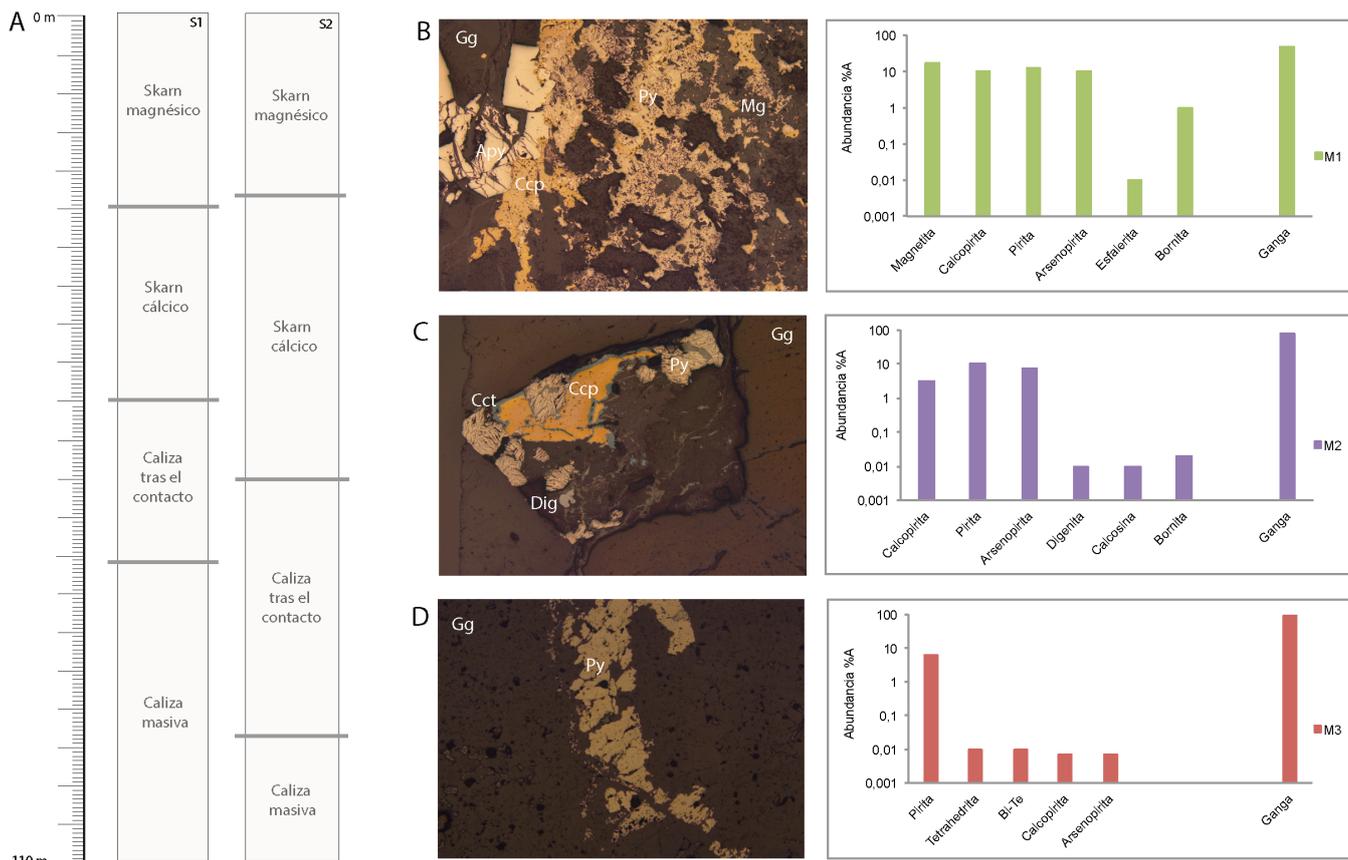
**Palabras clave:** geoquímica ambiental, selenio, gestión de aguas, minería de oro.

Fecha de recepción: 14/07/2021  
Fecha de revisión: 29/10/2021  
Fecha de aceptación: 26/11/2021

que materiales son los causantes de la liberación de Se a las aguas, y en base a estos resultados, evaluar la serie de propuestas implementadas para su mitigación.

## Metodología

En este trabajo se realizaron dos campañas de muestreo consecutivas en el interior de la mina. En la primera fase del proyecto, se tomaron muestras de roca en dos sondeos de drenaje (S1 y S2) ejecutados en el frente de explotación. El agua muestreada en estos sondeos, que se realizan con el objetivo de drenar el agua del acuífero para proseguir con el desarrollo de las galerías en cotas inferiores, indicaba la presencia de Se. Por tanto, el análisis



**Fig. 1.- A) Estructura esquemática de los sondeos (S1 y S2) objeto de estudio. Análisis petrográfico de la muestra de B) skarn magnésico, C) skarn cálcico, y D) caliza tras el contacto, mediante identificación y cuantificación de fases minerales. Ver figura en color en la web.**

*Fig. 1.- A) Boreholes description (S1 and S2). Petrographical characterization through mineral phases identification and quantification of samples; B) magnesian skarn; C) calcic skarn; D) limestone after the contact with skarn. See color figure in the web.*

de las rocas que se plantea en la siguiente metodología permitiría conocer en que materiales geológicos se encuentra alojado el Se. La secuencia de trabajo para esta primera fase fue la siguiente: i) Toma de muestras y su identificación; ii) estudio petrográfico mediante microscopio óptico de reflexión (Microscopio Leica DM6000 M) y microsonda electrónica (CAMEBAX SX-100), cuantificación de abundancia de minerales mediante herramientas de análisis de imagen (ImageJ v.1.52); iii) análisis de las concentraciones totales de As, Cu y Se (Los límites de detección son 0,1, 0,2 y 0,1 mg/kg respectivamente) mediante espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) previa digestión ácida; iv) trituración del mate-

rial mediante trituradora de mandíbulas y tamizado a luz de malla de 10 mm. Este material se empleó para la realización del ensayo de lixiviación mediante agua según norma UNE-EN 12457-4:2003 con una relación sólido:líquido de 1:10.

A continuación, en la segunda fase, aplicando la metodología de ejecución de sondeos que se lleva a cabo de forma habitual en la explotación, se ejecutaron otros tres sondeos de drenaje (S3, S4 y S5). La técnica consiste en la impermeabilización de las zonas de skarn atravesadas por el sondeo mediante la cementación del mismo, y la posterior re-perforación a un menor diámetro hasta la caliza. Mediante esta técnica, se evita la puesta en contacto del agua drenada proceden-

te del acuífero con el material de skarn. Varias muestras de agua se tomaron a lo largo de la perforación de la caliza para su análisis. Se realizó un análisis químico mediante cromatografía iónica (883 Basic IP plus, Metrohm) para la determinación de los aniones y cationes mayoritarios sobre las muestras de agua. Además, la cuantificación de As y Se en las muestras se realizó mediante ICP-MS.

Finalmente, se realizó una interpretación de los resultados obtenidos en ambas fases para la evaluación de las medidas de impermeabilización.

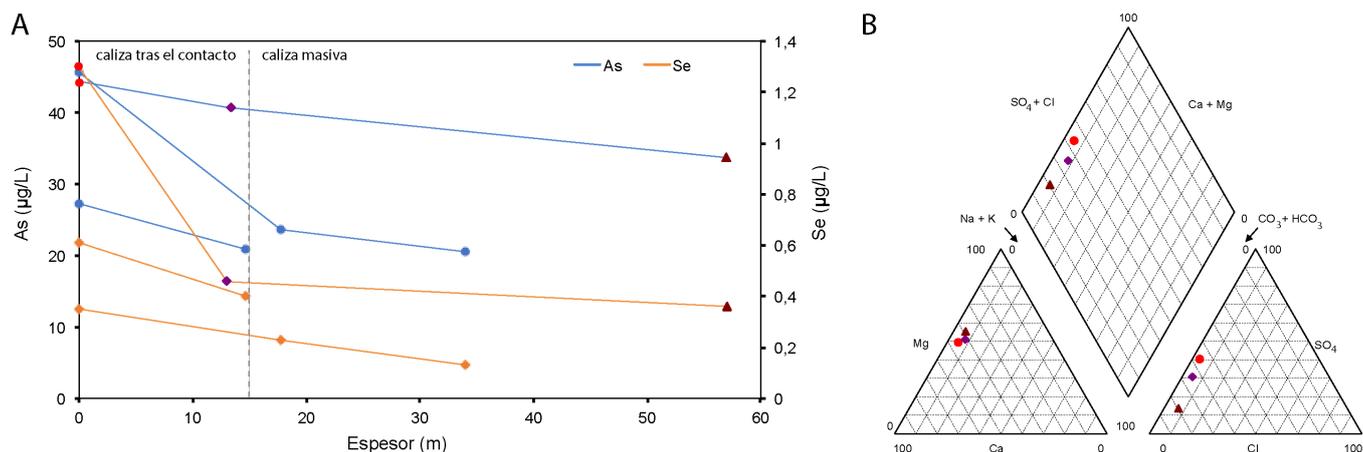
## Resultados

### *Fase 1: Caracterización petrográfica, geoquímica y ambiental de las rocas*

Una vez realizados los sondeos S1 y S2 (Fig 1 A-B), se identificaron cuatro tipos de materiales: Skarn magnésico, skarn cálcico, caliza tras el contacto y caliza masiva. El estudio mediante microscopio óptico de reflexión y microsonda electrónica permitió la identificación de los principales minerales presentes (pirita, arsenopirita, calcopirita, bornita, magnetita, esfale-

Materiales geológicos	Concentración total (mg/kg)			Lixiviable (%)
	As	Cu	Se	Se
Skarn magnésico	38-4.520	>10.000	5,9-67,2	0,11-0,53
Skarn cálcico	12-4.330	43-394	0,5-1,9	-
Caliza tras el contacto	165-260	727-1.940	1,0-1,2	4,33-5,40
Caliza masiva	8-9	27-279	0,1-0,3	-

**Tabla 1.- Concentraciones totales (As, Cu y Se) y porcentaje de lixiviación del Se.**  
*Table 1.- Total concentration (As, Cu and Se) and Se lixiviation in percentage.*



**Fig. 2.- A) Evolución de las concentraciones de As y Se en el agua drenada por los tres sondeos (S3, S4 y S5) a medida que se avanza en la perforación de la caliza. B) Clasificación de las tipologías de agua según el diagrama de Piper para las muestras del sondeo (S4) que atraviesa el mayor espesor de caliza. Ver figura en color en la web.**

*Fig. 2.- A) Changes in As and Se concentration in water samples from the three boreholes (S3, S4 and S5) according to the drilling program. B) Classification of water typology according to Piper diagram of samples of borehole S4 (the one that drilled a lengthier thickness of limestone). See color figure in the web.*

rita, calcosina, digenita, tetraedrita, Bi-Te) en las muestras seleccionadas. La mineralización de las muestras seleccionadas por su contenido en minerales opacos se presenta en la Fig. 1 C-E. La muestra procedente de la caliza masiva no presenta este tipo de mineralización. El resultado de la identificación y segmentación automatizada mediante la técnica de análisis digital de imagen permitió la identificación de la abundancia de las fases minerales, a escala de probeta pulida estudiada (Fig. 1 C-E). Cabe destacar que la presencia de las fases minerales más enriquecidas en Se son minoritarias (p.e. digenita, bornita, etc.).

Los análisis mediante ICP-MS muestran que el skarn magnésico es el material geológico más enriquecido en As, Cu y Se, mientras que el skarn cálcico, a pesar de mostrar concentraciones de As muy elevadas (valor máximo de 4.330 mg/kg), muestra concentraciones de Cu y Se muy bajas (Tabla I). Estos resultados están en línea con los trabajos realizados por Cepedal et al., (2006; 2008). Respecto a la caliza tras el contacto, se puede observar que las concentraciones máximas de As detectadas son considerables, pero no tan elevadas como en el caso de los materiales tipo skarn. Sin embargo, los valores mínimos son los más elevados (165 mg/kg). Por otro lado, las muestras de caliza masiva no muestran concentraciones considerables de ninguno de los elementos sujeto a estudio.

El análisis ambiental realizado mediante los ensayos de lixiviación refleja que únicamente el skarn magnésico y la caliza tras el contacto son potenciales ma-

teriales liberadores de Se hacia las aguas. Sin embargo, comparando las concentraciones de Se en los lixiviados generados (valores en torno 5-8 µg/L) frente a las concentraciones totales de este elemento en las rocas, se observa que la mayor movilidad del Se corresponde con el material de la caliza tras el contacto, indicando que en torno a un 5% del Se presente en este material es lixiviable (Tabla I).

*Fase 2: Monitorización del estado químico de las aguas tras la impermeabilización*

Las muestras de agua tomadas durante la perforación de la caliza en los sondeos impermeabilizados (S3, S4 y S5) mostraron concentraciones de As y Se muy bajas (45 y 1,3 µg/L respectivamente). Cuando se comenzó la perforación en la caliza tras el contacto con el skarn, se tomó la primera muestra de agua en los tres sondeos, con concentraciones de As y Se superiores a las muestras tomadas tras finalizar el sondeo (Fig. 2A).

Una vez la perforación traspasa la caliza tras el contacto hasta la caliza masiva, se toma la siguiente muestra de agua, y se observa que la concentración de As y Se descienden (Fig. 2A). En el caso de dos de los sondeos, se continúa la perforación hasta adentrarse en la caliza masiva a mayor profundidad. Las concentraciones de los dos elementos de estudio descienden ligeramente, hasta valores inferiores a 35 y 0,5 µg/L.

Por otro lado, las aguas muestreadas presentan una variación en el contenido en sulfatos, tal y como se observa en el

diagrama de Piper (Fig. 2B). En el diagrama aparecen las muestras tomadas en el sondeo de mayor longitud a modo de ejemplo. Tal y como ocurre con el As y Se, la concentración de sulfatos en el agua desciende en cuanto el sondeo alcanza mayor profundidad.

**Interpretación y discusión**

El agua presente en el acuífero ha sido estudiada con anterioridad en trabajos no publicados, mostrando concentraciones de Se poco significativas. Sin embargo, las aguas de drenaje en las que existe contacto agua-roca, muestran concentraciones anómalas de Se. En este sentido, la metodología de impermeabilización que se ha adoptado en la mina permite reducir estas concentraciones hasta valores inferiores en algunos casos a los límites de detección analíticos (0,3 µg/L). Cuando existe presencia del Se en estas aguas se debe a la interacción agua-roca que se da lugar durante el drenaje. Los materiales que generan la lixiviación del metaloide se han identificado mediante los análisis geoquímicos y ambientales, indicando que el skarn magnésico y la caliza tras el contacto son los responsables de la liberación parcial del Se hacia las aguas (Tabla I).

La propuesta de impermeabilización sobre la zona mineralizada ha repercutido en una disminución de las concentraciones de As y Se en las aguas drenadas. Esto pone de manifiesto que las conclusiones obtenidas en la fase de caracterización petrográfica, geoquímica y ambiental eran correctas.

Mediante el muestreo de las aguas realizado durante la ejecución de los sondeos se logra vislumbrar que la caliza tras el contacto sigue aportando los contaminantes a las aguas, aunque al aumentar la profundidad del sondeo sobre la caliza masiva sin fracturas mineralizadas se logra diluir las concentraciones de As y Se gracias al aporte de agua no contaminada del acuífero (Fig. 2A). Sin embargo, al alcanzar una concentración determinada, no se consigue una mayor reducción, ya que el agua en contacto con las fracturas mineralizadas de la caliza cercana al skarn siguen generando la lixiviación de los elementos de estudio.

## Conclusiones

Desde el punto de vista metodológico, el procedimiento seguido ha permitido identificar el origen, características y trazabilidad del Se presente en el agua de mina estudiada. El procedimiento propuesto, además de una adecuada caracterización de los contenidos de Se en las aguas y las rocas, permitió la definición y seguimiento de unas propuestas de reducción de la exposición de agua del acuífero a zonas enriquecidas con Se, mitigando la presencia de este elemento en

las aguas de drenaje y repercutiendo en concentraciones inferiores a 0,5 µg/L.

## Contribución de los autores

Todos los autores han contribuido en la conceptualización, metodología, análisis, interpretación y discusión de resultados, del trabajo y en la redacción del presente artículo.

## Agradecimientos y financiación

Este trabajo ha sido parcialmente financiado por la empresa Orovalle Minerals S.L.

Los autores agradecen a la Unidad de Ensayos Medioambientales, la Unidad de Microscopía Electrónica y la Unidad de Fluorescencia y Microsonda Electrónica de los Servicios-Científico Técnicos de la Universidad de Oviedo y al laboratorio de la unidad del IGME-CSIC de Oviedo por su apoyo técnico.

D. Baragaño agradece al IGME-CSIC por darle la posibilidad de realizar una estancia postdoctoral en uno de sus centros.

Agradecemos los comentarios de los revisores José Eugenio Ortiz y Carlos Boente que han contribuido a mejorar la calidad final de este artículo.

## Referencias

- Baragaño, D., Boente, C., Rodríguez-Valdés, E., Fernández-Braña, A., Jiménez, A., Gallego, J.R. y González-Fernández, B. (2020). *Environmental Science and Pollution Research* 27, 10672-10684.
- Cepedal, A., Fuertes-Fuente, M., Martín-Izard, A., González-Nistal, S. y Rodríguez-Pevida, L. (2006). *Mineralogy and Petrology* 87, 277-304.
- Cepedal, A., Fuertes-Fuente, M., Martín-Izard, A., González-Nistal, S. y Barreiro, M. (2008). *The Canadian Mineralogist* 46, 233-247.
- Etteieb, S., Magdoui, S., Zolfaghari, M. y Brar, S. (2020). *Science of the Total Environment* 698, 134339.
- González-Fernández, B., Rodríguez-Valdés, E., Boente, C., Menéndez-Casares, E., Fernández-Braña, A. y Gallego, J.R. (2018). *Science of the Total Environment* 610-611, 820-830.
- Staicu, L.C., van Hullebusch, E.D., Rittmann, B.E. y Lens, P.N. (2017). In: *Bioremediation of Selenium Contaminated Wastewater* (E. van Hullebusch, Eds.). Springer, Cham, 75-101.
- Tan, D.C., Nancharaiah, Y.V., van Hullebusch, E.D. y Lens, P.N.L. (2016). *Biotechnology Advances* 34, 886-907.