

Capítulo 6

Distribución de arsénico en la región Ibérica

JORDI CAMA, MIQUEL ROVIRA, PAULA ÁVILA, MARÍA ROSARIO PEREIRA,
MARÍA PILAR ASTA, FIDEL GRANDIA, XAVIER MARTÍNEZ-LLADÓ Y
ESTER ÁLVAREZ-AYUSO

6.1 INTRODUCCIÓN

El objetivo de este capítulo es presentar, a modo de resumen, la distribución de arsénico en la Península Ibérica. Como ya se mencionó en capítulos anteriores, el arsénico puede encontrarse formando parte de sólidos, líquidos o gases. En medio sólido, puede formar parte de la estructura de ciertos minerales (sulfuros metálicos, oxihidróxidos de Fe y Al o arcillas), los cuales pueden estar formando rocas o estar presentes en suelos, escombreras de mina, sedimentos de río o partículas atmosféricas. En la fase acuosa, puede encontrarse, por ejemplo, como especie iónica [en distinto estado de oxidación, As(III) ó As(V)]. Así, podemos encontrar arsénico en aguas superficiales (ríos, charcas, torrentes, suministro doméstico de agua, etc.) o en aguas subterráneas (acuíferos). En este trabajo, se ha optado por considerar la presencia de arsénico en el medio, independientemente del riesgo contaminante, ya sea en formaciones rocosas, suelos, plantas, sedimentos de ríos, escombreras de minas, acuíferos, etc. Para ello, tener un mínimo conocimiento de la geología y de la metalogenia asociada al ámbito de la Península Ibérica ayuda a comprender mejor su distribución en la misma. Por ejemplo, en localidades con actividad minera asociada a la extracción de metales (Zn, Au, Wn, Sn, Au, Hg, Ag, As, etc.), ya sean minas activas o abandonadas, se producen drenajes ácidos que conllevan la movilización de arsénico en el sistema, llegando a afectar a la calidad de vida del entorno.

La información a partir de la cual se ha desarrollado esta síntesis pertenece esencialmente a artículos publicados en revistas científicas internacionales, así como informes elaborados por distintos organismos de la región como el Instituto Geológico y Minero de España (IGME), el Instituto Geográfico Portugués (IGP), la Agencia Catalana del Agua (ACA), el Instituto Geológico y Minero de Portugal (IGM) y otros, siendo fuentes de información de alta calidad y rigor científico.

A continuación, se dará primero una visión general de la geología y la metalogenia asociada de la Península Ibérica, seguida de una descripción de la distribución del arsénico en el estado portugués y en el estado español. Luego se describe muy brevemente la distribución del arsénico en la Península Ibérica y en el resto de Europa según el “Atlas Geoquímico Europeo”, elaborado por la Asociación de Servicios geológicos de la Unión Europea (EuroGeoSurveys), con el fin de comparar los niveles base de concentración de arsénico con los de otros estados desarrollados. Se intenta, como en el resto del libro, relacionar la presencia de arsénico con la contaminación que conlleva, ya sea natural o antropogénica, ligando la información mostrada a un enfoque medioambiental o de salud pública. La legislación actual, tanto en España como en Portugal, limita el contenido de arsénico total a $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ en afluentes minero-industriales y a $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ en el caso de aguas superficiales destinadas a la producción

de agua potable. Cabe mencionar que tanto la EPA como la Unión Europea han reducido el límite a $0,01 \text{ mg L}^{-1}$.

Se ha tratado de compilar varios aspectos sobre el contenido de arsénico en distintos emplazamientos, contemplando, en cada caso, los mecanismos naturales (oxidación de sulfuros metálicos, adsorción/desorción de arsénico en óxidos y oxihidróxidos de Fe y de Al, absorción por plantas, etc.), y los mecanismos inducidos antropogénicamente (lixiviación de menas, escombreras, drenaje ácido de minas, etc.).

6.2 GEOLOGÍA Y METALOGENIA DE LA PENÍNSULA IBÉRICA

6.2.1 Geología y metalogenia de la Península Ibérica

La presencia de arsénico en rocas, suelos y aguas es consecuencia de diversos factores fisicoquímicos en un determinado medio geológico, que permiten la lixiviación, transporte y retención de este metaloide. Estos factores van íntimamente ligados a las características geológicas de las zonas afectadas. Por ello, en este capítulo se incluye una breve síntesis de la geología de la Península Ibérica. Además, debido a la estrecha relación existente entre la presencia de arsénico y actividades mineras, en muchos casos, se ha incluido una descripción de la metalogenia de cada zona, indicando los principales yacimientos. Un ejemplo de esta relación entre minería y movilidad del arsénico es la explotación de metales (Au, Cu, Pb, Zn, etc.) asociados a los depósitos masivos de sulfuros de la Faja Pirítica Ibérica (internacionalmente conocida como IPB, Iberian Pyrite Belt) en el sudoeste peninsular, que conlleva altos contenidos de arsénico en los entornos mineros locales.

La geología de la Península Ibérica es muy diversa (Figura 6.1). Incluye una de las sucesiones sedimentarias paleozoicas más completas de Europa, así como un excelente registro de los efectos de la orogenia Varisca en los márgenes del supercontinente inicial, Gondwana. Esta diversidad geológica se pone de manifiesto en la riqueza mineral de la Península (Figuras 6.2 y 6.3).

Las principales unidades geotectónicas que forman el Macizo Ibérico, donde se encuentran la mayoría de yacimientos metalíferos son:

- *Zona Cantábrica:* Esta zona se caracteriza por presentar potentes series de carbón, explotadas actualmente.
- *Zona Galicia-Trás-os-Montes:* Esta unidad se caracteriza por la existencia de dos macizos polimetamórficos, máfico y ultramáfico (Bragança y Morais). Las formaciones acompañantes se caracterizan por la existencia de rocas volcánicas ácidas y básicas. También se encuentra granito binario, “alkali”, granito porfirítico y granito “calcalkali”. Cabe destacar el potencial de cromo, platino y, posiblemente, cobre, níquel y cobalto en los macizos de Morais y Bragança, así como el potencial de tungsteno, estaño, metales preciosos, uranio y, probablemente, sulfuros polimetálicos en las formaciones acompañantes.
- *Zona Central Ibérica:* Esta unidad se caracteriza principalmente por la predominancia del llamado complejo esquistos-grauváquico. También hay grandes áreas de granitoides “alkalino” y “calcoalkalino”. Cabe mencionar la existencia de varias minas de carbón que han sido explotadas en el Cinturón Carbonífero del Duero. En esta zona geotectónica hay importantes mineralizaciones de wolframio y estaño y existencia de metales preciosos, frecuentemente asociados con arsénico y antimonio (Cinturón de Oro-Antimonio, Valongo/Gondomar). También hay mineralizaciones importantes de uranio.

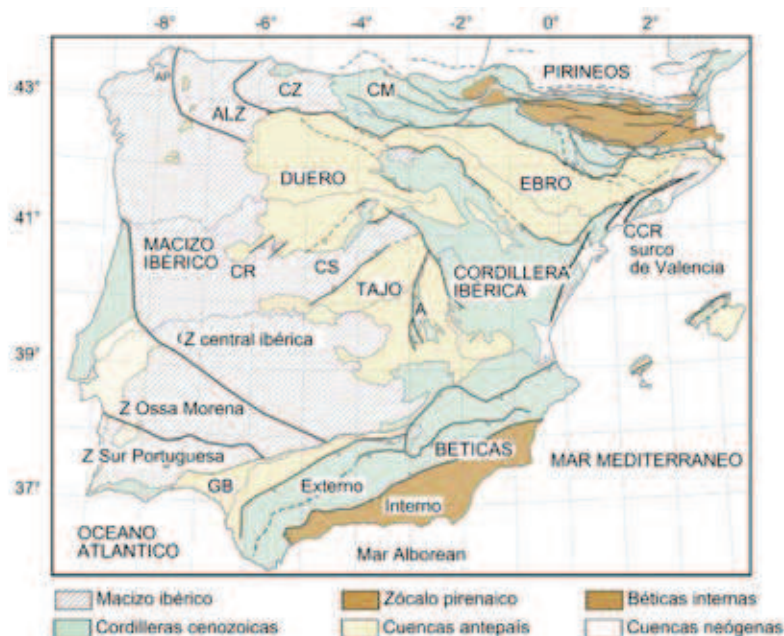


Figura 6.1. Cordilleras montañosas alpinas: Pirineos, Cordillera Cantábrica (CM), Cordilleras Costero Catalanas (CCR), Cordillera Ibérica, Sistema Central (CS) y las Béticas (adaptado de [1]). Cuencas de antepaís: Ebro, Duero, Tajo y Guadalquivir (GB). Macizo Ibérico: Zona Sur Portuguesa, Zona Ossa Morena, Zona Central Ibérica, Zona Asturiano Leonesa (ALZ) y Zona Cantábrica (CZ); AP, Cuenca de As Pontes, al NO de España; CR, Cuenca de Ciudad Rodrigo, al SO de la Cuenca del Duero; A, Sistema plegado de Altamira, formando el margen oeste de la Cordillera Ibérica

- *Zona Ossa-Morena*: Esta unidad es extremadamente compleja y diversa. En el sector NE predominan las rocas graníticas, principalmente “calcoalkalinas”, porfíricas y biotíticas, siendo similar en el norte y en el centro. Al sur, el carácter básico de las intrusiones se incrementa gradualmente con predominancia de gabros, dioritas, serpentinitas y anortositas, varios tipos de pórfiros y gabrodioritas, granodioritas, tonalitas y granitos. Las presencias minerales más importantes son los metales base y metales preciosos y en el Complejo granítico de Sta. Eulalia, el wolframio y el estaño, sin olvidarse del cromo, níquel, cobalto y platino en los márgenes norte y sur de esta zona.
- *Zona Sur Portuguesa*: Esta zona se caracteriza por la existencia de un complejo vulcano sedimentario. La formación más antigua (Formación “Pulo de Lobo”) incluye filitas, cuarcitas, así como rocas volcánicas ácidas y básicas. Las rocas volcánicas ácidas constituyen la metalogenia de los característicos sulfuros masivos polimetálicos de la Faja Pirítica Ibérica, que es el área metalogénica más importante de Portugal, donde se encuentran las minas de Lousal, Aljustrel, Neves Corvo y S. Domingos.

6.2.2 Complejos mineros en el estado portugués

A finales del siglo XIX, se habían otorgado unas 300 concesiones para explotar principalmente sulfuros polimetálicos (minas de Aljustrel y S. Domingos), tungsteno y

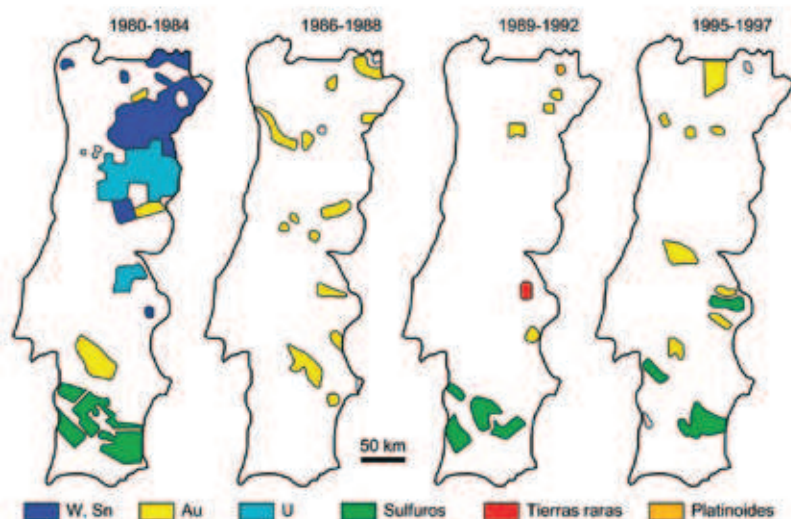


Figura 6.2. Localización de los principales depósitos metálicos del estado portugués.

estaño (mina de Panasqueira) y antimonio y oro (mina de Valongo/Gondomar). A principios del siglo XX, hubo un marcado incremento de producción anual de carbón. Durante las dos guerras mundiales hubo una fuerte demanda de tungsteno y estaño (minas de Panasqueira, Borralha, Argozelo, Montesinho, Vale das Gatas y Ribeira). Portugal, además, posee depósitos importantes de uranio (4.200 toneladas de U_3O_8 producido entre 1950 y 1990).

En los años ochenta (siglo XX), se descubrieron en la Faja Pirítica un buen número de masa minerales: Moinho (1955), Feitais (1963), Estação (1968), Gavião (1970), Salgadinho (1974), Neves Corvo (1977) y Lagoa Salgada (1992). El descubrimiento más importante fue el depósito de Neves Corvo: desde que la mina fue operativa, Portugal ha llegado a ser el mayor productor de cobre (1988) y estaño (1990) en Europa y de wolframio en la mina de Panasqueira [2].

Debido al descenso de los precios en el mercado en las últimas décadas del siglo XX, la mayoría de minas fueron abandonadas. Actualmente, sólo las minas de Neves Corvo y Panasqueira están abiertas. En su abandono, se han producido daños medioambientales alrededor de las minas por falta de gestión medioambiental. El Instituto Geológico y Minero de Portugal (IGM), junto con algunas universidades y empresas privadas, han desarrollado un extenso programa de estudios con el fin de: (1) caracterizar los sitios de mina; (2) valorar los síntomas de riesgo inherente en las últimas operaciones mineras y (3) promover las medidas que mejor se ajusten a la rehabilitación medioambiental de las áreas afectadas [3]. Se identificaron más de 100 minas esparcidas por el país [4]. Un grupo de estas minas se clasificó según los siguientes criterios: tipo y magnitud de las anomalías químicas en suelos, sedimentos fluviales y aguas; condiciones de seguridad minera; tamaño y estabilidad de las escombreras; impacto visual; grado de terreno y agua usados; relevancia museística de las estructuras mineras.

La Tabla 6.1 resume los resultados químicos de suelos y aguas en 30 localidades mineras estudiadas, destacándose en cuáles de ellos hay incidencia de As.

Tabla 6.1. Metales con altas concentraciones en suelos y aguas de minas abandonadas en Portugal (adaptado de [4]).

Mina	Mena explotada	Química del suelo	Química del agua
Covas	W	Mn, As, Zn, Cu, Cd, P, (Cr), (Fe)	Mn, Al, Fe, Zn, Pb, Cd, Ni
Argozelo	Sn, W	As, Cu, Zn, Cd, (Sb)	Mn, Zn, Al, Zn, Cu, Cd, Fe
Penedono	Au	As, (Mn), (Cd)	Mn, Al, Zn, Cu, (Ni) (Y), (Pb), (Sr), (Cd)
Freixeda	Au, Ag	As, Zn, Cd, (Pb)	Mn, Fe, Al, Zn, Cd, (Sr), (Ni)
Terramonte	Pb, Zn, Ag	Pb, Zn, Cd, As, Sb, (Cu), (Ag)	Fe, Mn, Zn, Ni, Cd, Co, (Al)
Vale Gatas	W, Sn	As, Pb, Zn, Cu, (Cd), (Bi), (Ag)	Zn, Mn, Cu, Cd, (Fe), (Pb)
Montesinho	Sn	As, Cu	Al, Mn, Zn, (Ni), (Co)
Pintor	W, As	As, (Zn)	As, Fe
Tuela	Sn	As, Pb, Zn, (Cd), (Ni)	Al, Mn, Zn, Cu, Fe, Cd, Ni, Sr
Chança	Py	Fe, Mn, Cr, V, Ba, As, Zn	-
Miguel Vacas	Cu	Cu, P, Mn, V, Cr, As	-
Ribeira	W, Sn	As, Cu, Zn, Cd, (Mn), (Be)	Zn, Sr
Barrigao	Cu	Cu, Sb, As, Mn, P, Ba, Zn, Cr	-
Mostardeira	Cu	As, Mn, Cu, Cr, Sb, Ag V, P	-
Fonte Santa	W	As	-
Bugalho	Cu	Cu, As, Mn, P, V, Cr, Au, Sb	-
Montinho	Py	As, Pb, Zn, Cu, Cr, P, Mn, Nb	-
Escádia Grande	Au, Ag	As, Zn, Ag	-
Carris	W, Mo	As, Mo, Pb, (Cu)	-
Regoufe	W, Sn	As, (Cd), (Zn)	-
Góis-Senhora da	W		-
Guia		As, Mn, Cu, Zn	
Caerinhia	Cu	Cu, Pb, Zn, As, Sb, Ag, Au, Mn	-
Freixo Numao	W, Sn	As, (Zn), (Cd)	-
Defesa Mercès	Cu	Cu, Mn, As, P, Cr	-
Argemela	Sn	As, Zn, Mn	-
Talhadas	Cu, Pb, Ag	Cu, Pb, As, Zn, Ag	-
França	Au, Ag	Pb, As, Cd, Zn	-
Vieiros	Sn	As, Mn, Zn, (P)	-
Segura	Ba, Pb, W, Sn	As, Zn, Mn	-
Algaes	Zn, Pb	Pb, Zn, Mn, Ba, Fe, As (Cr, Cu)	-

6.2.3 Metalogenia en el estado español

El estado español posee una gran variedad de rocas metálicas e industriales, de depósitos mineros y de importantes recursos energéticos y de agua (ver Tabla 6.2 y Figura 6.3). Es el estado con un mayor nivel de producción de materia prima en la Unión Europea para su propio uso [5]. Un legado de la larga tradición minera antes de la década de los 80 (siglo XX), fue considerar el daño medioambiental como inevitable. Esto ha producido problemas medioambientales asociados a polución de agua, aire, suelos con desafortunados ejemplos (Bahía de Portmán en La Unión en Murcia y el desastre de Aznalcóllar, Huelva) donde se registraron episodios de vertido de residuos de metales pesados. No obstante, en los últimos años la preocupación medioambiental ha crecido, y se ha impuesto desde 1986 una ley de estricto control de emisiones y de remediación de áreas dañadas. Los depósitos minerales incluyen complejos plutónicos y volcánicos, depósitos hidrotermales y depósitos estratificados de distintos tipos. Este

amplio espectro de mineralizaciones ha sido producido o influido por, como mínimo, una de las últimas orogenias (Varisca o Alpina) que han afectado la Península Ibérica. Así, los depósitos metálicos se clasifican en Variscos o Alpinos.

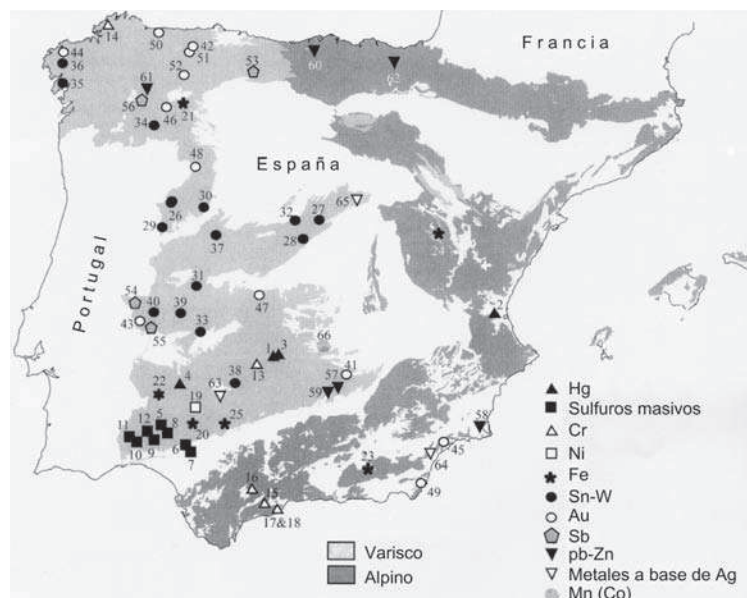


Figura 6.3. Localización de los principales depósitos del estado español (adaptado de [5]).

6.3 REVISIÓN REGIONAL DE LA PRESENCIA DE ARSÉNICO EN LA PENÍNSULA IBÉRICA

6.3.1 Estado portugués

6.3.1.1 Distribución geoquímica general de As en suelos y aguas de Portugal

Un estudio reciente con el fin de obtener líneas de base en suelos [6] efectuó un muestreo y análisis según las recomendaciones internacionales (IGCP Project 259 *International Geochemical Mapping*). Se recogieron muestras compuestas de horizonte orgánico y horizonte A de 652 sitios (i.e., densidad de 1 sitio/135 km²). Los lugares muestreados se seleccionaron para que representaran suelos “naturales” no afectados por polución alguna (cerca de fábricas, carreteras, minas) y se evitaron suelos arados. Según el protocolo establecido, se seleccionaron 19 elementos (Al, As, Ba, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, K, La, Mg, Mn, Ni, P, Pb, Sr, Th, V y Zn) y se obtuvo el pH, la conductividad eléctrica y el contenido en materia orgánica.

Los patrones geoquímicos obtenidos de los mapas de distribución espacial se correlacionaron con diversos factores, tales como la naturaleza del material de origen, el tipo de suelo y algunos orígenes de contaminación antropogénica. Así, el valor de fondo de As en suelos es de 11 mg kg⁻¹, siendo un valor considerablemente más alto que otros valores usuales, según algunas referencias en la literatura. La distribución espacial de As (Figura 6.4a) refleja un fuerte enriquecimiento en la Zona Central Ibérica, que está relacionada con la presencia minera y, especialmente, a antiguas explotaciones, donde en la mayoría de los casos las escombreras son el foco principal

Tabla 6.2. Principales yacimientos de menas metálicas en España (adaptado de [5]).

No Mina	Yacimiento	No Mina	Yacimiento
1 Almadén	Hg	36 Santa Comba	Sn-W
2 Chovar	Hg	37 Los Santos	Sn-W
3 El Entredicho	Hg	38 Oropesa	Sn-W
4 Usagre	Hg	39 El Trasquillón-Las Navas	Sn-W
5 Aguas Teñidas	Sulf. masivos	40 Tres Arroyos	Sn-W
6 Aznalcóllar-Los Frailes	Sulf. masivos	41 Almuradiel	Au
7 Las Cruces	Sulf. masivos	42 Carles	Au
8 Rio Tinto	Sulf. masivos	43 La Codosera	Au
9 Sotiel-Migollas-Masa Valverde	Sulf. masivos	44 Corcoesto	Au
10 Tharsis	Sulf. masivos	45 Lomo de Bas	Au+Ag+Sn
11 Vallejin	Sulf. masivos	46 Las Médulas	Au
12 La Zarza	Sulf. masivos	47 Nava de Ricomalillo	Au
13 Calzadilla de los Barros	Cr	48 Pino	Au
14 Cabo Ortegal	Cr	49 Rodalquilar	Au+Sn
15 La Gallega	Cr+Ni	50 Salave	Au
16 Jarales	Cr	51 El Valle-Boinas	Au
17 Marbella	Cr	52 Villamanín	Au
18 Ronda	Cr	53 Burón	Sb
19 Aguablanca	Ni	54 Mari Rosa	Sb+Au
20 Cala	Ni	55 San Antonio	Sb+W+Hg
21 Cotos, Wagner-Vivaldi	Ni	56 Villarbacú	Sb
22 Monchi-La Berrona	Ni	57 La Carolina	Pb-Zn
23 Marquesado-Alquife	Ni	58 La Crisoleja-La Unión-Mazarrón	Pb-Zn+Ag-Sn
24 Ojos Negros	Ni	59 Linares	Pb-Zn
25 El Pedroso	Ni	60 Reocín-La Florida-Novales	Pb-Zn
26 Barruecopardo	Sn-W	61 Rubiales	Pb-Zn
27 Bustarviejo	Sn-W	62 La Troya	Pb-Zn
28 Cabeza Lijar	Sn-W	63 Guadalcanal	Ag-metales básicos
29 La Fregeneda	Sn-W	64 Herrerías-Sierra	Ag- metales básicos
30 Golpejas	Sn-W	65 Almagrera	básicos
31 Mina Teba	Sn-W	65 Hiendelaencina-Atienza	Ag- metales básicos
32 Otero de Herreros	Sn-W		
33 La Parrilla	Sn-W		
34 Penouta	Sn-W		
35 Sant Finx	Sn-W		

sulf: Sulfuros.

de arsénico en suelos. La fuerte relación entre el arsénico y las litologías graníticas también se manifiesta en el sur (Nisa, Portalegre). Es posible que la distribución espacial de As en sedimentos fluviales sea controlada por las estructuras tectónicas subyacentes a las rocas [7]. Altos contenidos de As, generalmente por encima de la media en todo el territorio (9 mg kg^{-1}), se encuentran también asociados a la zona geotectónica Central Ibérica. La media calculada en esta zona (13 mg kg^{-1}) es más del doble de la media del sur portugués (6 mg kg^{-1}), la Ossa-Morena (4 mg kg^{-1}) y los bordes Meso-Cenozoicos (4 mg kg^{-1}). Los valores por encima del rango esperado para el As (67 mg kg^{-1}) se pueden relacionar con las actividades mineras de los últimos 100 años. El Instituto Nacional del Agua (<http://snirh.inag.pt>) está confeccionando una base de datos de la distribución de As en aguas a partir de 439 puntos de agua subterránea (manantiales y pozos). En la Figura 6.4b se ilustra un primer esbozo.

Estos datos muestran que la concentración de arsénico varía entre <10 y $850 \mu\text{g L}^{-1}$. El valor más alto se encontró en un agua subterránea de la mina de oro de Freixeda, en

el norte. Otras concentraciones altas están también relacionadas con explotaciones mineras de Au, Sn y W con sulfuros en las paragénesis. En todo el estado, la mayoría de valores de As son bajos ($<10 \mu\text{g L}^{-1}$).

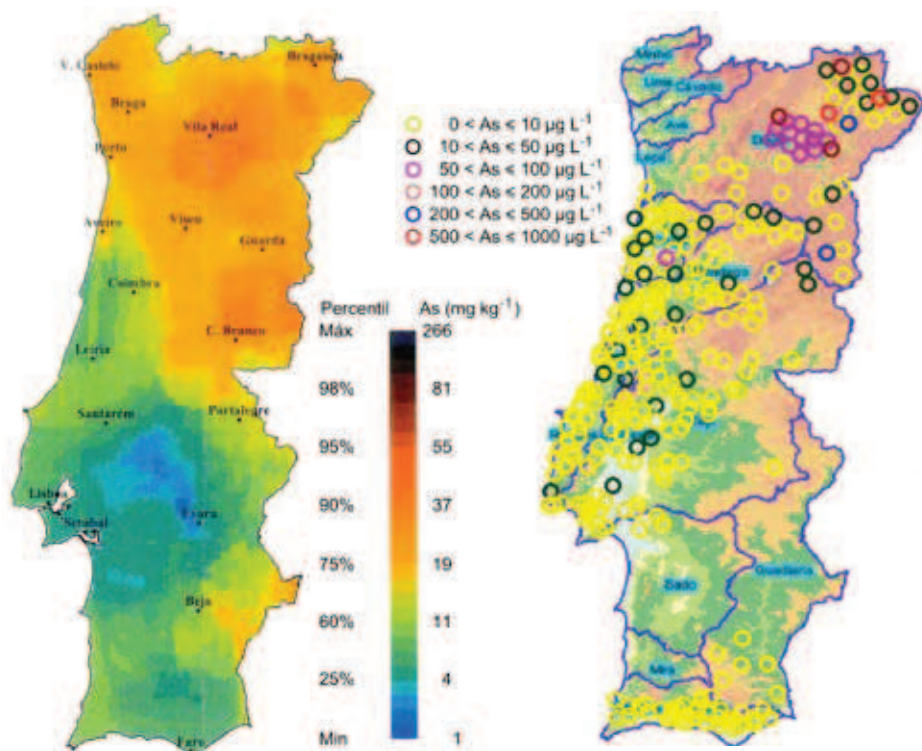


Figura 6.4. Distribución general de As de Portugal [7]: (a) en suelos; (b) en agua subterránea.

6.3.1.2 Estudios de detalle de la distribución de As en suelo y agua

Se han realizado varios estudios locales para caracterizar que camino sigue el As en áreas donde, desde el punto geológico, pudiera darse la liberación de metales traza y especies de As, y donde el uso de terreno y agua contaminada pudiera afectar la salud pública. A continuación, se muestra un resumen acorde a su localización en Portugal (Norte, Centro y Sur).

6.3.1.2.1 Norte de Portugal

Se estudió la geoquímica de los suelos próximos a antiguas minas [Jales (Au, Ag), Vale das Gatas (W, Sn) y Argoselo (Sn, W)] de la región Trás-os-Montes (Figura 6.5) [8].

Actualmente, grandes volúmenes de escombreras están expuestos en superficie, aunque algunas de éstas ya se han encapsulado. Se componen principalmente de minerales inertes y estériles (normalmente finos), aunque también se encuentran significantes cantidades de sulfuros metálicos (pirita, arsenopirita, pirrotita, galena, blenda, calcopirita). Las escombreras muestran concentraciones significativas de As, desde cientos a decenas de miles de mg kg^{-1} (Tabla 6.3). Las escombreras de Argoselo parecen ser las más perjudiciales en términos de concentración total de As y de variedad de elementos anómalos existentes.

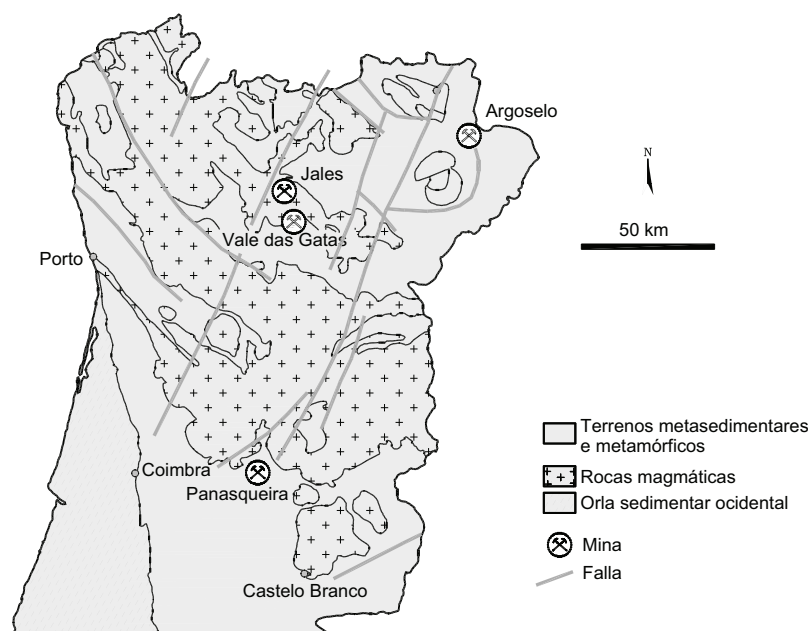


Figura 6.5. Geología del norte de Portugal mostrando la localización de las minas estudiadas (modificado de [8]).

Los datos de suelo (Tabla 6.4) muestran la evidencia de contaminación química asociada a la presencia de escombreras de mina y otros residuos mineros cercanos.

Tabla 6.3. Características de las escombreras de Jales, Vale das Gatas y Argoselo.

Mina	Escombras (millones toneladas)	Tamaño de grano	As (mg kg ⁻¹)
Jales	~3-4	arcilla, limo	2.960
V. Gatas	~0,5	limo, arena, algo de arcilla	7.857
Argoselo	~0,8	arcilla, limo, algo de arena	14.434

La aureola geoquímica de As en estos suelos es crítica cuando se considera la magnitud de los contenidos determinados, su extensión y gradientes de dispersión y sus propiedades toxicológicas. Los resultados de estos estudios sugieren que los metales se han movilizadado desde las escombreras hasta los suelos, principalmente por erosión mecánica y transporte aéreo (cuando los materiales de la escombrera son de tamaño fino). Sin embargo, la percolación de agua de lluvia a través de las escombreras también es un agente dispersivo importante en suelos. Desde un punto de vista medioambiental, los contenidos que sobrepasan los valores tóxicos propuestos por algunos autores [10] o que exceden las concentraciones admisibles en suelos agrícolas [11], se encontraron en algunos lugares alrededor de las minas de Jales, Vale das Gatas y Argoselo (compárense estos valores con los de las Tablas 6.5 y 6.6).

A partir de este estudio, se puede decir que los suelos influidos por la presencia de escombreras están, en general, contaminados con arsénico con una clara relación con la paragénesis de la mena, recomendándose un control minucioso de estos suelos.

Tabla 6.4. Media del contenido de As (mg kg^{-1}) en suelos en las áreas de las minas de Jales, Vale das Gatas y Argoselo relacionado con la localización de las escombreras [8; 9].

Distancia aproximada de la escombrera al suelo	As (mg kg^{-1})
Jales <600 m	440
Jales 600-800 m	258
Jales >800 m	74
Vale das Gatas <200 m	173
Argoselo <200 m	1.634
Argoselo 200-500 m	423
Argoselo 500-700 m	102
Argoselo >700 m	80

Tabla 6.5. As en suelos contaminados (contenido en mg kg^{-1} [10]).

Contaminación leve (Gran Bretaña)	Contaminación severa (Gran Bretaña)	Límites tolerables (Alemania)
30-50	50-100	20

Tabla 6.6. Propuesta de concentraciones aceptables para arsénico en suelos agrícolas (contenido en mg kg^{-1} [11]).

Austria	Canadá	Polonia	Japón	Gran Bretaña	Alemania
50	25	30	15	20	40 (50)

Se ha estudiado la mina de Tuela (Sn-As) al noreste de Portugal para identificar la distribución anómala de As en las pilas de escombreras y entender los mecanismos de movilización y transferencia de suelos a aguas subterráneas [12]. Esta mina está formada por venas de cuarzo-Sn que contienen casiterita y sulfuros y se explotan para la obtención de Sn y As_2O_3 desde 1969. La arsenopirita (AsFeS) es el sulfuro más abundante y contiene inclusiones de pirrotita ($\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$), bismuto (Bi), bismutinita (Bi_2S_3) y matildita (AgBiS_2). Otros sulfuros son pirita (FeS), esfalerita (ZnS), calcopirita (CuFeS_2) y estannita ($\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$) [13]. Las 16 muestras tomadas alrededor de la mina dieron una media de contenido de arsénico de 1.153 mg kg^{-1} . Este valor está altamente influido por una muestra con un contenido de 1,7% de As, situada a 50 m de la planta de tratamiento. Esta contaminación está asociada al depósito de las espirales de la chimenea, que son un colector de arsénico volatilizado durante el proceso de calcinación. Los suelos alrededor de la planta mineral, en las escombreras y en la vecindad de las vetas mineralizadas contienen valores más altos de arsénico (contenido medio de 263 mg kg^{-1}) que los suelos aluviales del río Tuela (media de As: 32 mg kg^{-1}). La relativa inmovilidad del As que muestra estos datos puede relacionarse con la adsorción de arsénico en minerales arcillosos y/o óxidos/hidróxidos de Mn y de Fe. Según la Tabla 6.4 [10], es evidente que los suelos de Tuela no son aptos para ser usados para prácticas agrícolas. También se analizó el contenido de arsénico en aguas subterráneas y se vio que las concentraciones más altas se encontraron en aguas que circulaban a través de las vetas mineralizadas, alcanzando valores de $160 \mu\text{g L}^{-1}$. En cuanto a la especiación de arsénico acuoso, se detectó la presencia de As(III), asociado a altas concentraciones de Fe y Mn disueltos y potenciales redox reductores. Parece ser que los suelos ricos en materia orgánica actúan como un frente reductor que promueve

la disolución de óxidos de Fe y de Mn, liberando de esta manera el arsénico adsorbido al agua subterránea.

La mina de Freixeda es una mina de oro abandonada que se encuentra a 10 km del SE de Mirandela (Portugal NE) y pertenece a la provincia Aurífera Metalogénica del NO de la Península Ibérica. La paragénesis del yacimiento consiste en calcopirita, pirita, arsenopirita, esfalerita, sulfosales, galena y elementos nativos. Las escombreras de la mina son el principal foco de contaminación de los suelos y de los sedimentos de río en el área. Las concentraciones de arsénico en los suelos varían entre 6 y 7.663 mg kg⁻¹, con una media de 139 mg kg⁻¹ [14]. Además, la concentración de sulfato se incrementa debido a la oxidación de sulfuros; esta reacción a su vez decrece el pH, promoviendo la disolución de silicatos y carbonatos. Estas reacciones contribuyen a incrementar la mineralización del agua subterránea [15], especialmente en metales y As. La concentración de As puede alcanzar a 850 µg L⁻¹. El agua superficial de Ribeira de Freixeda, localizada aguas arriba de la mina de Freixeda, es de buena calidad química para agua potable. Después de la afluencia de los drenajes de mina, el agua queda contaminada con Zn, As y Mn. La precipitación de óxidos de Mn y de hidróxidos de Mn, Zn y de Pb, debida a la mezcla con aguas óxicas, disminuye la concentración de As, aunque el agua resultante no es apta ni para el consumo humano, ni para el riego, debido a la alta concentración de As (190 µg L⁻¹) [16].

Se efectuó un estudio sobre los efectos de las mineralizaciones de wolframio y estaño en la geoquímica del agua subterránea en la región de Sá-Santa Valha-Sonim, Valpaços [17]. Esta región fue un área explotada hasta 1964. Las mineralizaciones de Sn-W-As consisten en wolframita, casiterita, scheelita y algunos sulfuros (arsenopirita, pirita y calcopirita). Los datos de aguas de fuentes y pozos muestran un agua subterránea poco mineralizada ($13 \mu\text{S cm}^{-1} < \text{EC} < 517 \mu\text{S cm}^{-1}$) de pH cercano a la neutralidad ($5,1 < \text{pH} < 7,5$), pero que es inapropiada para el consumo humano por presentar concentraciones de Mn, Fe y As por arriba del límite aceptado. La concentración de arsénico es superior a 10 µg L⁻¹ en el 33% de las aguas analizadas, alcanzando 390 µg L⁻¹.

6.3.1.2.2 Centro de Portugal

El depósito de Panasqueira es el más grande de wolframita en el Oeste Europeo. Se identificaron secciones de esquistos alrededor de la mina, espacialmente asociados con la mayoría de mineralizaciones (Figura 6.5). El depósito mineral se compone de vetas ricas en ferberita (FeWO₄), siendo la wolframita [(Fe,Mn)WO₄], casiterita (SnO₂) y calcopirita minerales de mena. Algunos sulfuros y carbonatos se encuentran como minerales accesorios (arsenopirita, bismutinita, galena, esfalerita, pirrotita, marcasita y estannita), y otros se encuentran en cantidades menores (calcosina, covellita, cubanita, loellingita, molibdenita, pentlandita, antimonita y sulfosales de plata). La explotación económica se centra en wolframita, casiterita y calcopirita.

La escombrera Río, localizada al lado del río Zêzere al cual drena, tiene una altura de unos 90 metros, con pendientes de aproximadamente de 35°. El depósito de los residuos se clasifica en estériles gruesos de la mina, escombreras gruesas, arena, fango y lodos. Los tres primeros tipos de material se encuentran en la escombrera, mientras que los dos últimos se encuentran en una balsa al SE de la cabeza de la escombrera. En la escombrera, se halla una pila de arsenopirita. Las concentraciones de arsénico del material de la balsa muestran dos zonas dentro del cuerpo fangoso: desde la superficie hasta 17 m de profundidad, los contenidos de arsénico van desde el 5 al 24% y, por

debajo de esta profundidad, los valores son cercanos al 1%. Esta balsa es un estanque abierto y, consecuentemente, los sulfuros (arsenopirita, pirrotita y calcopirita) se oxidaron produciendo minerales secundarios tales como escorodita y natrojarosita. Las aguas superficiales tienen bajas concentraciones de cloro y altos contenidos de sulfato. La compañía lleva a cabo un tratamiento del agua con CaO-Ca(OH)_2 , que sube el pH y promueve la eliminación de hierro mediante la precipitación y, simultáneamente, la coprecipitación de As con oxihidróxidos de Fe.

Las muestras de agua residual recogidas tienen un pH que varía entre 2,9-3,2 y un contenido de As entre $146\text{-}2.138\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$. La facies hidroquímica en la región es de tipo cloruro sódica, pero cambia a sulfato cálcica cerca de la influencia de la mina. Sin embargo, las muestras de agua superficial del río Zêzere no tienen concentraciones altas de As, debido, sobre todo, a la coprecipitación de óxidos y hidróxidos de Fe(III) en la base de la escombrera. El arsénico acuoso también se elimina vía precipitación de escorodita.

La conclusión principal con relación a esta zona es que la explotación minera y el proceso de enriquecimiento produce residuos ricos en arsénico que son responsables de los altos contenidos de arsénico alrededor del área minera, siendo el agua el medio principal de lixiviación de metales. Los minerales secundarios juegan un papel importante en la retención natural del oxianión (H_2AsO_4^-) debido a la captura de elementos por adsorción y precipitación.

La mina de Talhadas, cerca de Aveiro, en el centro de Portugal, es una de las áreas mineras de cobre y plomo abandonadas desde 1950. La extracción y procesamiento de cobre y plomo causó la polución por arsénico en el medio local. Los principales sulfuros primarios encontrados, en orden de concentración decreciente, son calcopirita, galena, esfalerita y pirita. La arsenopirita, que se encuentra en pequeñas cantidades, y se asocia a la mineralización de Cu-Pb, es el origen principal del As en la región. El As liberado a partir de la oxidación y meteorización de arsenopirita se retiene dentro de las escombreras de modo que no llega al sistema de agua superficial. La baja concentración de arsénico en las aguas de percolación refleja la eficiencia de los oxihidróxidos como secuestradores de arsénico [18].

Segura se encuentra en el centro de Portugal, cerca de la frontera portuguesa-española. Las vetas cuarcíticas de Sn-W contienen pirrotita, arsenopirita, calcopirita, esfalerita, estannita, matildita y escapbacita, y las vetas de cuarzo y Ba-Pb-Zn contienen cobaltita, pirita, esfalerita, calcopirita, galena y barita. La mina se explotó para Sn, W, Ba y Pb hasta 1953. Se evaluó el impacto geoquímico de los depósitos mineralizados en sedimentos fluviales, suelos y aguas [19]. Las concentraciones de arsénico llegaron a 350 mg kg^{-1} y están asociadas, principalmente, a cuarzo, casiterita, wolframita y a las actividades mineras abandonadas. Las aguas asociadas a las venas mineralizadas tienen un alto contenido de As, Fe y Mn, y no deberían usarse para el consumo humano o actividades agrícolas. El valor más alto de As ($1.190\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$) en el agua se relacionó a las vetas cuarcíticas de Sn-W. No se encontró un drenaje ácido debido a los antiguos trabajos mineros.

6.3.1.2.3 Sur de Portugal

La Faja Pirítica Ibérica (Iberian Pyrite Belt, IPB) es una zona metalogénica con larga historia minera, debido a los yacimientos de sulfuros masivos excepcionales que presenta (Figura 6.6). La mina de Neves Corvo es una de las pocas minas de cobre y estaño activas en Europa. Esta mina es el yacimiento más significativo descubierto en

Portugal y uno de los más importantes de cobre en el mundo. Geológicamente, el área está formada por tres grupos principales de secuencias: el grupo filito-cuarcítico, el complejo vulcano-sedimentario y el grupo Flysch. Los depósitos de sulfuros masivos se encuentran en la formación Neves. Las ocurrencias minerales se encuentran en las formaciones vulcano-sedimentarias [20], y los minerales principales de las menas son pirita, calcopirita, esfalerita, tetraedrita, tennantita, casiterita, kesterita, estannita, galena, mawsonita, estannoidita, arsenopirita y pirrotita. En la mena de Neves Corvo, el arsénico puede alcanzar concentraciones que van desde $15,3 \text{ g kg}^{-1}$ en la pirita hasta 6 mg kg^{-1} en la casiterita de la mineralización [21]. En un estudio de 190 muestras de suelos de la región de Neves Corvo, se concluyó que el alto contenido de arsénico en la región viene determinado por la actividad minera [22]. Las concentraciones más altas de As (contenido medio: $20,3 \text{ mg kg}^{-1}$ y máximo: 97 mg kg^{-1}) parecen encontrarse, en general, en el complejo vulcano-sedimentario. Una valoración comparativa de arsénico total en suelos, teniendo en cuenta todas las especies de arsénico, incluyendo las especies orgánicas e inorgánicas, demuestra que todas las muestras de suelo superficial contienen más del 60% del arsénico orgánico e inorgánico.

Las muestras de agua y de suelo de la mina de S. Domingos deberían considerarse material peligroso [23]. La capacidad de la materia orgánica de lixiviar As y otros contaminantes de los sedimentos y suelos indica que la exposición a aguas ricas en materia orgánica, incluso a pH cercanos al neutro, podría suponer problemas asociados a concentraciones elevadas de As aguas debajo de la mina.

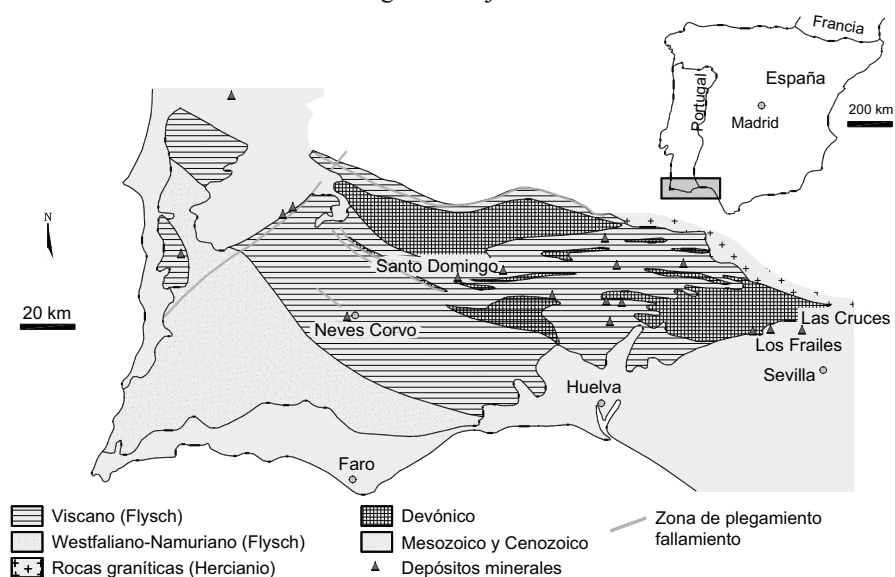


Figura 6.6. Geología general esquematizada de la Faja Pirítica Ibérica y localización de depósitos de sulfuros masivos (adaptado y modificado de [24]).

6.3.2 Estado español

6.3.2.1 Cuenca del Duero

Hay estudios [25; 26] que indican concentraciones de arsénico que sobrepasan el límite de potabilidad ($10 \mu\text{g L}^{-1}$) en el agua subterránea suministrada en un área extensiva de

la cuenca cenozoica del Duero (España central) (mapa de contorno, Figura 6.7). La concentración de arsénico en el agua subterránea tiene un valor medio de $40,8 \mu\text{g L}^{-1}$ y se considera de origen natural (no antropogénico) (Figura 6.7). Las aguas superficiales no muestran concentraciones remarcables de arsénico, aunque algunas aguas de pozo, usadas para el consumo humano en varios municipios al sur de Valladolid, mostraron concentraciones altas (Figura 6.7). Concentraciones más altas que $50 \mu\text{g L}^{-1}$ se encuentran en el noreste de la región de Los Arenales, y las más altas, en la intersección de esta unidad con la de Cuellar Páramo y en el corredor de la región central. El análisis de la relación entre la concentración de arsénico y la profundidad de los pozos revela concentraciones más altas a una profundidad de 70-100 m y en pozos poco profundos excavados a una elevación de entre 700 y 800 m por encima del nivel del mar en la frontera sudoeste de Cuellar Páramo, coincidiendo con los afloramientos de la unidad arcillosa rica en materia orgánica. La distribución espacial del arsénico en el agua subterránea no es uniforme, ni en el mapa ni en profundidad.

Los análisis geoquímicos de 553 muestras de roca dan un valor medio 23 mg kg^{-1} . La coincidencia espacial entre la anomalía de arsénico en el agua subterránea y la distribución de arsénico en la facies arcillosa Zaratan, rica en materia orgánica, del Mioceno medio ilustra que las rocas de esta unidad son el principal origen de arsénico en el agua subterránea. Las ferricretas asociadas a los siliciclastos del Cretáceo tardío-Mioceno medio también constituyen un origen potencial de arsénico. A partir del estudio mineralógico, se identificó la presencia de arsénico en óxidos de hierro, piritita autigénica, óxidos de manganeso, óxidos de hierro-titanio, filosilicatos y compuestos organominerales. La movilidad del arsénico en el agua subterránea corresponde a la desorción del arsénico de los óxidos de manganeso y de la materia orgánica.

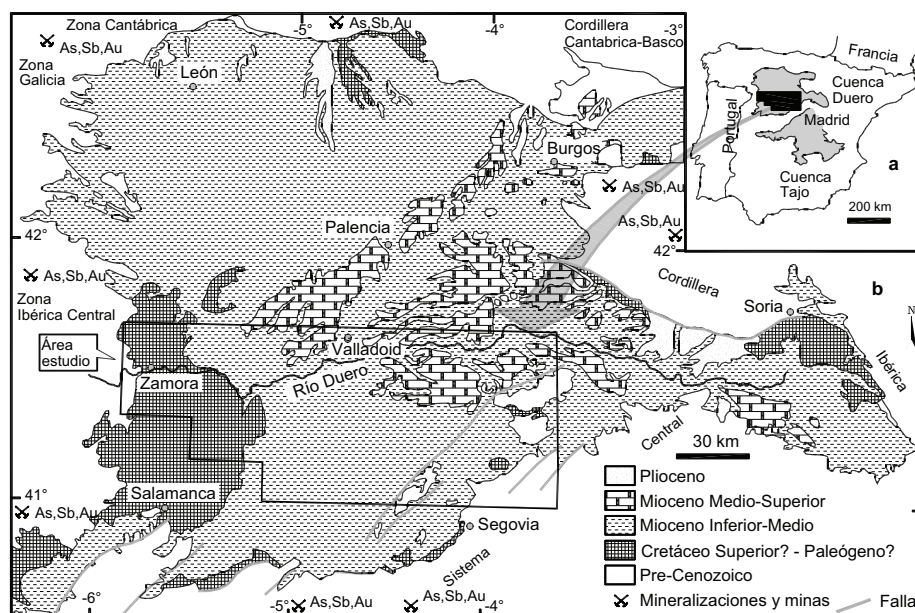


Figura 6.7. (a) Localización de las cuencas cenozoicas del Duero y del Tago; (b) Mapa geológico simplificado de la cuenca del Duero y localización del área estudiada. Se indican los sistemas montañosos y yacimientos minerales que contienen arsénico. Modificado de [26].

Los datos de estos estudios avalan la hipótesis de que las concentraciones de arsénico en el agua subterránea no provienen de aguas regionales profundas con alto tiempo de residencia. La correlación de la concentración de arsénico con la de los carbonatos, nitratos y sulfatos es poca. La falta de correlación entre arsénico y nitratos y la distribución espacial observada sugieren que las anomalías de arsénico en el agua subterránea del área estudiada no corresponde a un modelo de polución por dispersión de origen difuso, localizado en la superficie, asociado a actividades agrícolas. Sin embargo, se han detectado variaciones abruptas de arsénico en diferentes tiempos de muestreo en algunos pozos de este estudio y de los de la red de monitoreo de la concentración de nitrato de aguas subterráneas de la cuenca del Duero [27]. Estas variaciones pueden estar ligadas a polución local antropogénica episódica, posiblemente debida al uso de compuestos de arsénico utilizados como paliativo intestinal en la alimentación de aves de corral. Una baja correlación de la concentración de arsénico con la de sulfato podría indicar alguna participación de la oxidación de sulfuros en la incorporación de arsénico en el agua subterránea.

Este mecanismo de movilización de arsénico también involucra la liberación de hierro y el descenso de pH (p.e., [28]). Dados los valores de pH (> 7) y la baja correlación observada entre arsénico y hierro en las muestras con alto contenido en sulfato, la disolución oxidativa de pirita no se puede considerar como el mecanismo responsable de la presencia de arsénico en el agua subterránea. Por otro lado, la baja correlación arsénico-hierro denota que la disolución reductora de los óxidos ricos en arsénico e hidróxidos es el mecanismo responsable de la movilización de arsénico. Así, el modelo hidroquímico registrado sugiere otros mecanismos, tales como la desorción de los óxidos de manganeso y de hierro, mecanismo relacionado con un ambiente alcalino y óxico [29].

Se estudió otra área en la parte sureste de la cuenca Terciaria del Duero de la meseta Norte Ibérica (Figura 6.8) [26]. Las sucesiones miocénicas de esta área se pueden agrupar en cuatro unidades litoestratigráficas (de base a techo): unidad margosa (Facies “Dueñas”); unidad lutítica (Facies “Tierra de Campos”); unidad margosa con yesos (Facies “Las Cuestas”) y una unidad carbonatada (Facies “Los Páramos”). Aunque el contenido de As en los estratos de los acuíferos es relativamente baja, con valores más altos en sedimentos ferrosos ($>10 \text{ mg kg}^{-1}$), algún grado de disolución de arsénico puede causar la contaminación del agua subterránea, puesto que el valor crítico sólo es de $10 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$. La concentración de bicarbonato se correlaciona significativamente con el As, y esto sugiere un posible mecanismo de disolución de arsénico de los sedimentos del acuífero al agua subterránea. En las condiciones óxicas encontradas en los acuíferos estudiados, el bicarbonato compite con el arseniato por los sitios superficiales de adsorción del mineral. Así, el bicarbonato puede ser que desplace al HAsO_4^{2-} adsorbido en los oxihidróxidos del acuífero. Sedimentos con un relativo contenido alto de As se depositan en medios con aguas superficiales con bajas concentración de carbonato. Consecuentemente, los sedimentos llegan a exponerse al agua subterránea con un contenido alto de carbonato disuelto, y el arsénico puede ser movilizado por desplazamiento de la superficie de los minerales y por valores altos de pH.

6.3.2.2 Asturias

Se ha estudiado la geoquímica ambiental en las áreas de Asturias donde ha habido minería de mercurio o metalurgia [30; 31]. Por este motivo, el área de La Peña-El

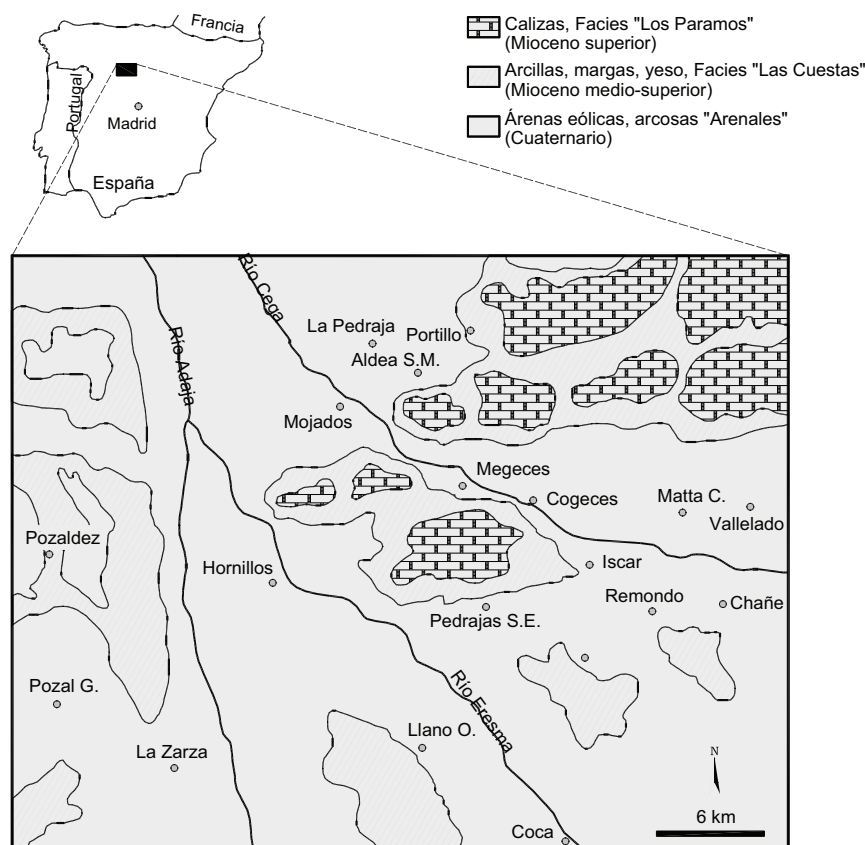


Figura 6.8. Mapa geológico esquematizado del área de estudio.

Terronal fue seleccionada para estudiar la geoquímica ambiental alrededor de antiguos trabajos mineros (Figura 6.9).

La producción de mercurio terminó en la década del 70 con el cierre de las explotaciones mineras. En esta área, hay varias pilas de residuos de distintas explotaciones mineras (La Peña, El Terronal, El Rucio, Los Rueldos). La mayoría son de la mina de La Peña-El Terronal, donde se encuentran grandes pilas de desechos a lo largo de las laderas del valle del río de San Tirso. Aunque la poca población está dispersa, el suelo sirve para el pasto de ganado y siembra, y la ciudad de Mieres (población de 30.000 habitantes) está a 4 km al sur de los antiguos trabajos mineros. La mineralogía de las pilas de desecho muestra la abundancia de sulfuros de hierro (pirita, marcasita y pirrotita), y, en general, la meteorización los ha alterado a hematites e hidróxidos de hierro. También se observa la presencia de cinabrio. En los Rueldos, son abundantes los sulfuros de hierro en un avanzado proceso de oxidación, y también son frecuentes los óxidos de hierro reemplazando a los sulfuros, así como la presencia de jamesonita y esfalerita. En El Rucio, se observa la existencia de pirita, marcasita y calcopirita, así como de óxidos de hierro. El pH de los suelos varía en el rango 3,42-5,93. Las muestras de las áreas mineras dan concentraciones de As entre 6 y 7.287 mg kg⁻¹ (506 mg kg⁻¹ de media). Cerca de las chimeneas, la concentración de arsénico llega a 7.287 mg kg⁻¹. En los residuos de Los Rueldos, las concentraciones de As varían en el rango 4.746-62.196 mg kg⁻¹ (36.540 mg kg⁻¹ de media). Estos valores locales de fondo

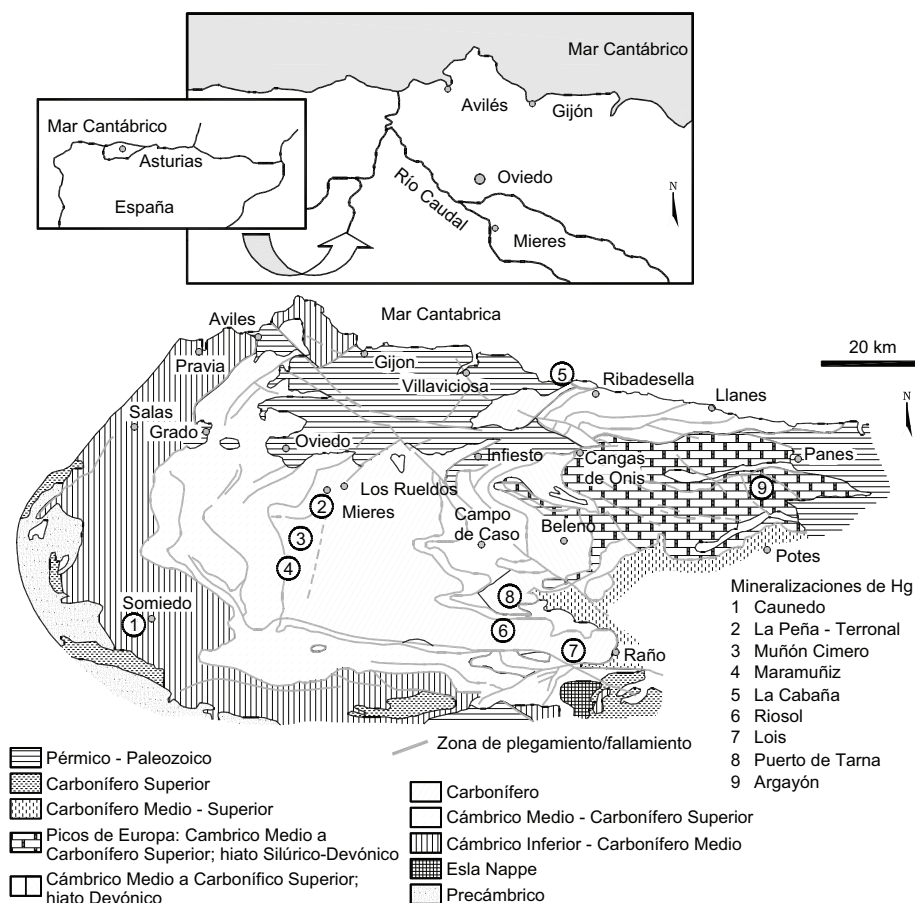


Figura 6.9. Mapa geológico esquematizado del área de estudio.

son útiles para evaluar el contenido y la distribución de concentraciones de metales encontrados en esta área. Las concentraciones de arsénico en suelos lejanos de los lugares mineros varían entre 6 y 20 mg kg⁻¹. La concentración de As en las aguas del río San Tirso se incrementa desde valores inferiores a 0,005 mg L⁻¹ (límite de detección analítico), en lugares aguas arriba de los trabajos mineros, a valores de entre 0,9 y 5,6 mg L⁻¹, aguas abajo. A menudo, el pasto recogido tiene un alto contenido de As con un valor máximo de 53 mg kg⁻¹ (16,3 mg kg⁻¹ de media). Otras especies cultivadas (por ejemplo, patatas) también tienen un alto contenido de As (3 mg kg⁻¹ de media), especialmente las especies próximas a las pilas de residuos y otros trabajos mineros. Por tanto, es evidente que la actividad minera es el origen de las anomalías geoquímicas de arsénico y mercurio. Estas anomalías tienen un efecto importante en el medioambiente local, y seguramente producen alteraciones en la cadena alimenticia. Cabe decir que las concentraciones de As acuoso son más altas en los períodos estivales, de modo que, ocasionalmente, las concentraciones de As en el agua subterránea exceden el límite de 0,01 mg L⁻¹.

6.3.2.3 Cantabria

Se recogieron sistemáticamente hojas secas de *Festuca ovina* L. (Gramineae) y

Chamaespartium tridentatum (L.) P. Gibbs. sub. sp. *cantabricum* (Spach.) Riv.-Mart., Izco & Costa (Leguminosae) en áreas de mineralización de oro en la parte sur de la Cordillera Cantábrica [32]. Se analizó el contenido de oro, arsénico y antimonio para determinar si la exploración biogeoquímica de oro en un área de las montañas de la Cordillera Cantábrica era adecuada y útil para ser adoptada, ya que el arsénico y el antimonio son indicadores útiles para oro. El área investigada comprende la Zona de Candín en el norte de la provincia de León (Figura 6.10). Se encuentra en la parte sur de la Cordillera Cantábrica (latitud 42°50' y longitud 3°). Las vetas de oro consisten en fisuras rellenas de cuarzo con una anchura media de 20 m. La arsenopirita y la pirita están asociadas en las vetas, y se han registrado niveles anómalos de arsénico y de oro en el área. Las minas de Candín se explotaron ya desde los tiempos del Imperio Romano. Se recogieron muestras de plantas distantes (100 m de las vetas) para determinar los valores de fondo en las plantas. Se registraron altas concentraciones de oro y de arsénico en todas las plantas, aunque se notaron marcadas diferencias según la especie. Se registraron valores altos de oro en muestras de *Festuca ovina*, *Halimium alyssoides*, *Simaethis planifolia* y *Chamaespartium tridentatum*, comparado con los valores de fondo. Aunque la concentración de arsénico en las plantas de las mineralizaciones era alta, comparada con el valor de las de áreas de fondo, las concentraciones altas de As no se correspondían con las concentraciones altas de oro. Por tanto, el uso del arsénico como una guía sobre el contenido de oro en esta provincia geoquímica es bastante limitado, siendo inadecuado para señalar la localización de niveles elevados de oro.

6.3.2.4 Castilla-León (provincia de León)

Se realizó un estudio para valorar las concentraciones de As en suelos y aguas superficiales alrededor de las minas y trabajos metalúrgicos abandonados de la mina Santa Águeda, cerca del pantano de Riaño, al noreste de la provincia de León (Figura 6.11.a, b) [33]. Se estudió la mineralogía de los residuos mineros y la geoquímica de los suelos contaminados y de los lixiviados con el fin de evaluar la influencia de los montones abandonados en la calidad del agua del pantano. La polución más peligrosa está causada por los montones abandonados, donde los residuos ricos en sulfuros metálicos están expuestos a los procesos de meteorización.

En el área de Riaño-Valdeburón (norte de España), se dan mineralizaciones de As, Sb, Hg, Cu, y ocasionalmente de Au y Ag. La mina de arsénico de Santa Águeda fue una explotación pequeña en el área donde la mena está constituida por arsenopirita, pirita rica en arsénico, marcasita, estibnita, bravoita, realgar, escorodita, ocre de Sb, y goethita, dentro de una ganga de cuarzo y carbonato. Los residuos mineros, con abundancia de arsenopirita y pirita y con minerales supergénicos (escorodita, ocre de Sb, goethita y pararealgar) están expuestos a procesos de oxidación y de meteorización. La oxidación de los sulfuros es seguida de la disolución, lixiviación y precipitación de minerales secundarios, originando una potencial producción de ácido con el agua de lluvia. Los lixiviados ácidos llegan a los cursos de agua y finalmente al pantano, o se infiltran en el suelo. Un aspecto importante de este lugar es que Riaño y otros pueblos de los valles de captaciones superiores de los ríos Esla, Yuso y Orza han sido inundados para construir un pantano para la generación de electricidad.

Se ha realizado un estudio del suelo en un área de 30.000 m² aguas abajo de los trabajos mineros y alrededor de los montones (pilas). Se ha valorado la distribución vertical en suelo superficial (0-80 cm de profundidad), aguas debajo de una pila de

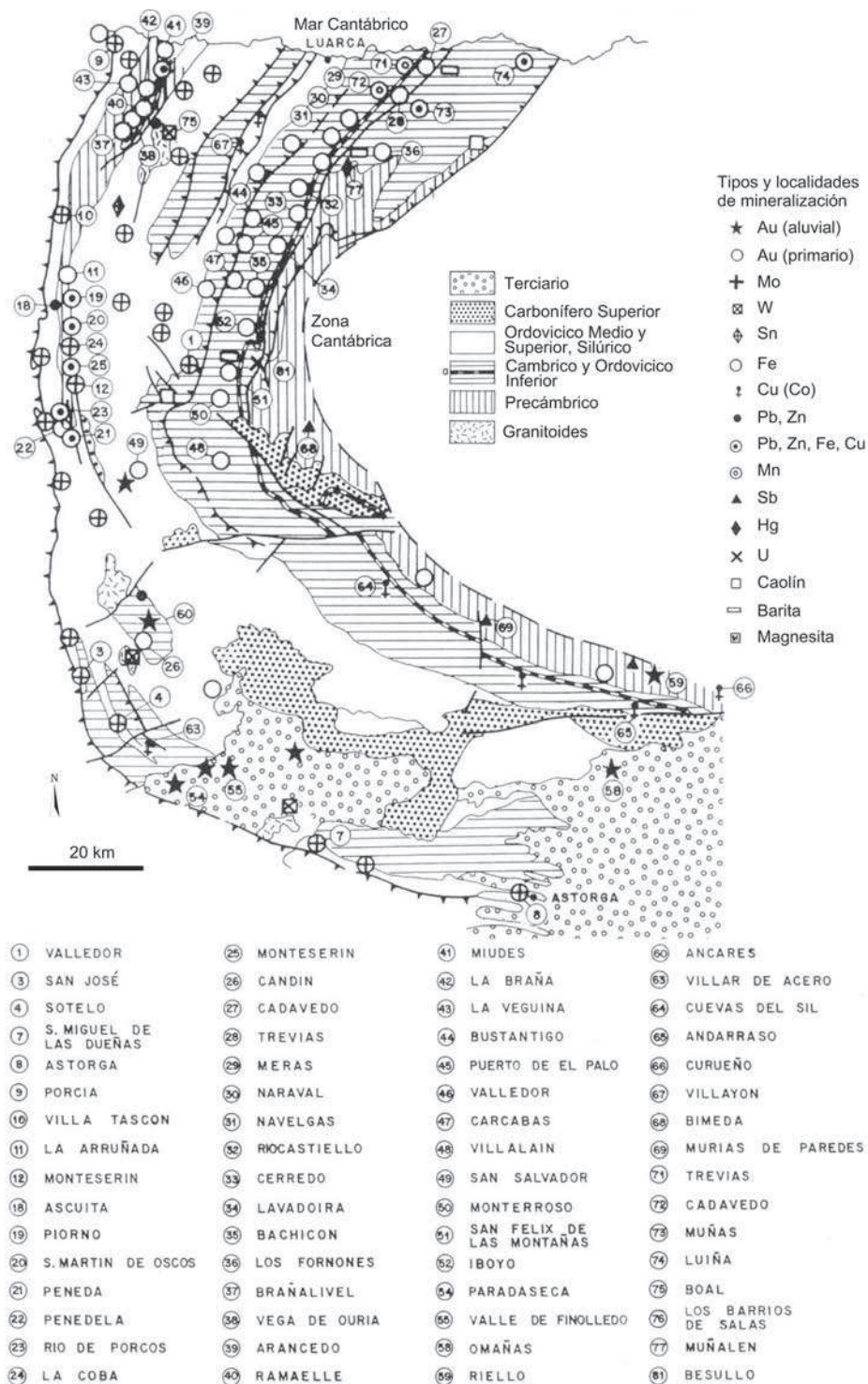


Figura 6.10. Mapa geológico esquematizado y localización de los principales yacimientos en el oeste de la zona Astur-Leonesa.

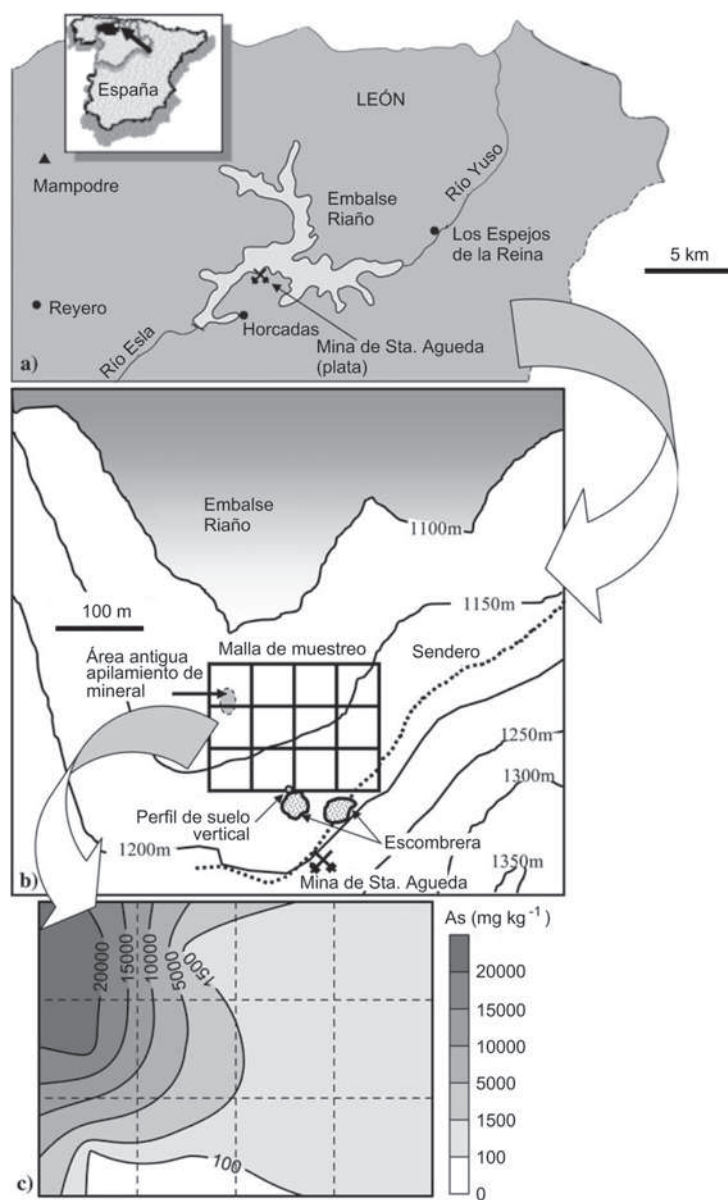


Figura 6.11. (a) Localización de la antigua mina y del pantano de Riaño; (b) Localización de los montones y de la malla de muestreo en relación con el pantano; (c) Contornos de concentración de As en las muestras de suelos.

desechos. Se han recogido muestras de agua superficial aguas arriba y aguas abajo de los montones de torres intermitentes que atraviesan el lugar.

En los montones, hay presencia abundante de arsenopirita en un estado bajo de alteración. Las concentraciones de As locales del fondo geoquímico en suelos del área son de 150 mg kg^{-1} . Las concentraciones de As de las muestras de suelo se utilizaron para realizar las líneas de contorno (Figura 6.11c). Las anomalías geoquímicas están bien relacionadas con el área donde se almacenó la mena antes del proceso de

concentración (el cual constituye un punto caliente), alcanzando $4,6 \text{ mg kg}^{-1}$ de Hg, y $42.600 \text{ mg kg}^{-1}$ de As. Las concentraciones de As total a lo largo del perfil vertical de los suelos analizados muestran un incremento de la concentración con la profundidad para el arsénico [cuyo contenido es 2,8 superior a una profundidad de 40-80 cm que en capas superficiales (0-20 cm)], y para otros elementos, tales como Cu, Fe, Hg, Pb, Sb, Zn, etc. En particular, el contenido de As se incrementa desde 2.040 mg kg^{-1} en superficie hasta 5.690 mg kg^{-1} a 40-80 cm, y se cree que está relacionado con su afinidad por los óxidos de hierro, ya que el contenido de hierro aumenta del 3,6 al 4,1% en el mismo intervalo. El valor promedio de contenido de As en las aguas superficiales en la mina de Santa Águeda, ambos aguas arriba y aguas abajo de la mina, son 33 y $890 \mu\text{g L}^{-1}$. Como consecuencia, hay una importante migración contaminante, principalmente en forma de As soluble, desde la mina hasta el pantano de Riaño a 300 m aguas abajo. En el pantano, se practica la pesca, lo que incrementa el riesgo medioambiental potencial asociado a la incorporación de lixiviados contaminantes al agua almacenada en el pantano. Sin embargo, si bien el agua superficial aguas abajo de la mina muestra una polución significativa debido a la oxidación de pirita, la ausencia de depósitos mayores de este mineral o de sus productos de oxidación disminuyen el potencial riesgo medioambiental.

6.3.2.5 Castilla-La-Mancha- provincia de Salamanca

En algunas áreas de las provincias de Valladolid, Segovia y Ávila, el contenido de arsénico en aguas potables es superior a $50 \mu\text{g L}^{-1}$ [34]. En esta región, también se han encontrado varios casos de contaminación de pasto y de enfermedades del ganado relacionadas [35]. Se estudió la provincia de Salamanca, que se encuentra en el centro oeste de la península y comprende un área de 12.340 km^2 [36]. Geológicamente, está situada en la Zona Central-Ibérica (Figura 6.12). Existen unas 200 zonas mineralizadas. Las menas explotadas en las minas son de wolframita y scheelita y/o de casiterita. La arsenopirita acompaña estas mineralizaciones, especialmente en las zonas donde hay wolframio. El contenido de arsénico en las vetas cuarcíticas varía del 2,1 al 17,3%. Las actividades mineras llevadas a cabo el siglo pasado produjeron grandes cantidades de residuos, compuestos de granitos, arsenopirita y pirita de grano fino y de productos de meteorización de la mena (oxihidróxidos de Fe, sulfatos y escorodita). Las pilas de residuos tienen un contenido alto de As y continúan siendo un punto de polución ambiental. En el caso de la mina de Barruecopardo, el volumen de las escombreras es de unos 5 millones de toneladas métricas (Mt) con un contenido de As que varía entre el 0,1 y el 0,9%. Las otras minas de la provincia de Salamanca han producido cantidades menores de residuo (0,2-1 Mt), pero presentan un contenido similar de As.

Se tomaron 627 muestras de tipos diferentes de roca, 22 muestras de sedimentos, 179 muestras de sedimentos fluviales, 104 muestras de suelo no cultivado, 871 muestras de suelos afectados por la actividad minera alrededor de presencias de As y 1.816 muestras de agua natural que incluyen aguas superficiales de río, torrentes, pozos no profundos, fuentes, agua subterránea y charcas influidas por las actividades mineras. La distribución de arsénico en granitos y rocas metamórficas (pizarras, filitas) está alrededor de $10\text{-}20 \text{ mg kg}^{-1}$, mientras que en las rocas sedimentarias (arcillas, arenas, limos, arcosas y conglomerados), la distribución de As presenta un rango más estrecho. En sedimentos fluviales, el rango es más amplio, con valores de hasta 100 mg kg^{-1} cerca de las minas. Este enriquecimiento de As en los sedimentos, así como alrededor

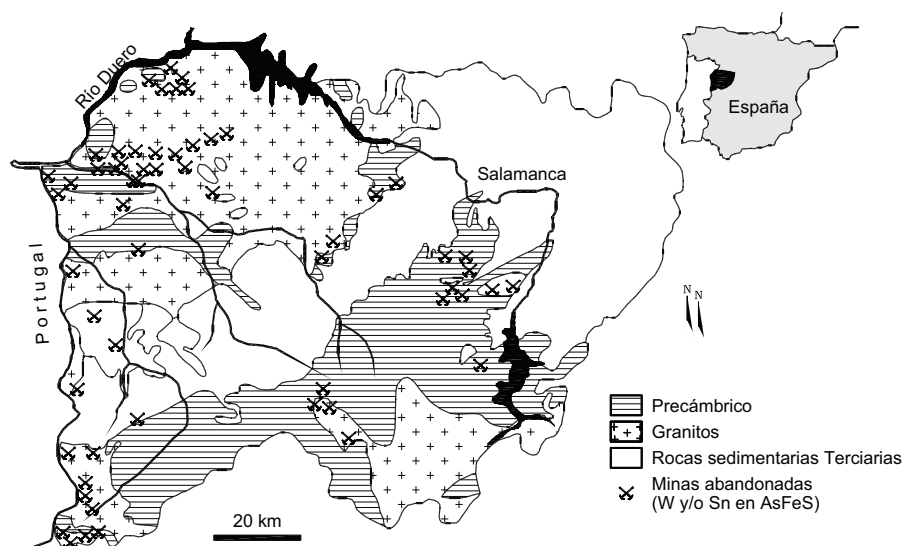
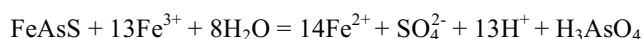


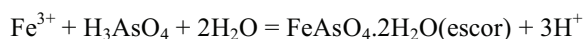
Figura 6.12. Esquema del mapa geológico de la provincia de Salamanca.

de las minas, puede que sea consecuencia de su baja movilidad supergénica debido a su adsorción en óxidos de hierro de los sedimentos. El contenido de As en sedimentos fluviales regionalmente distribuidos sin influencia minera refleja la distribución de As de sus materiales de origen (granitos, rocas metamórficas y rocas sedimentarias), con un promedio de As más alto debido a su acumulación en finos y fracciones arcillosas. Las distribuciones de As en diferentes tipos de suelos están influidas principalmente por la naturaleza del suelo de las rocas de origen. Así, sus rangos y promedios están en un orden tal como el contenido de As de la cobertura del Terciario y Cuaternario. Alrededor de las escombreras, los contenidos de As en suelos son muy altos debido al gran grado contaminante de los productos y procesos de la actividad minera, tales como la dispersión mecánica de minerales primarios y minerales secundarios formados por meteorización en las escombreras y efluentes de agua contaminada. La concentración de arsénico de estos suelos contaminados puede alcanzar valores de cientos de mg kg^{-1} .

El mecanismo principal de liberación de As es a través de la descomposición de arsenopirita, que puede expresarse con la siguiente reacción:

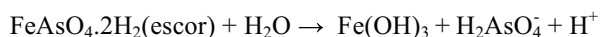


El catión férrico está regenerado por la bacteria *Ferrooxidans*, que oxida Fe(II) usando O_2 . Estas bacterias pueden catalizar la oxidación de arsenopirita. Precipita escorodita a partir de la solución ácida, altamente concentrada en Fe^{3+} y AsO_4^{3-} :

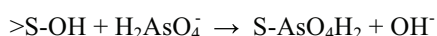


La íntima asociación entre escorodita y arsenopirita en desechos de mina, podría sugerir que la arsenopirita se oxida directamente a escorodita. Además, el pH del agua residual de la cantera es de aproximadamente 2. No obstante, la escorodita es metaestable por encima de pH 2, y tiende a disolverse incongruentemente, formando oxihidróxidos de Fe, liberando As a la solución. Así, después de la oxidación de piritita y

otros sulfuros de las escombreras, el pH incrementa y la escorodita se descompone en oxihidróxidos de Fe y arseniato acuoso:



El pH bajo (aprox. 4-5) de las muestras de suelo situadas cerca de los desechos de mina favorece la adsorción de As en los oxihidróxidos de Fe mediante el mecanismo de intercambio del ligando:



Como resulta evidente de la liberación de OH^- a la solución debido a la baja solubilidad de la escorodita a pH bajo, su persistencia en rocas con arsenopirita, y la alta capacidad de adsorción en oxihidróxidos de Fe a los pH de los suelos, la movilidad del As alrededor de los desechos de minas es baja y las áreas con suelos contaminados son zonas limitadas.

La mayoría de las concentraciones de As en ríos, fuentes y pozos poco profundos, distribuidos regionalmente, son bajas, y podría ser debido a la adsorción de As en sedimentos de río, así como a la dilución por recarga superficial. Hay unas pocas muestras de agua de río con relativamente alta concentración de As (hasta $20 \mu\text{g L}^{-1}$) (Figura 6.13), seguramente como resultado de altas entradas de As de algún punto de recarga superficial donde existen ocurrencias de As o actividades mineras, aunque tales anomalías se encuentran sólo cerca de focos de contaminación.

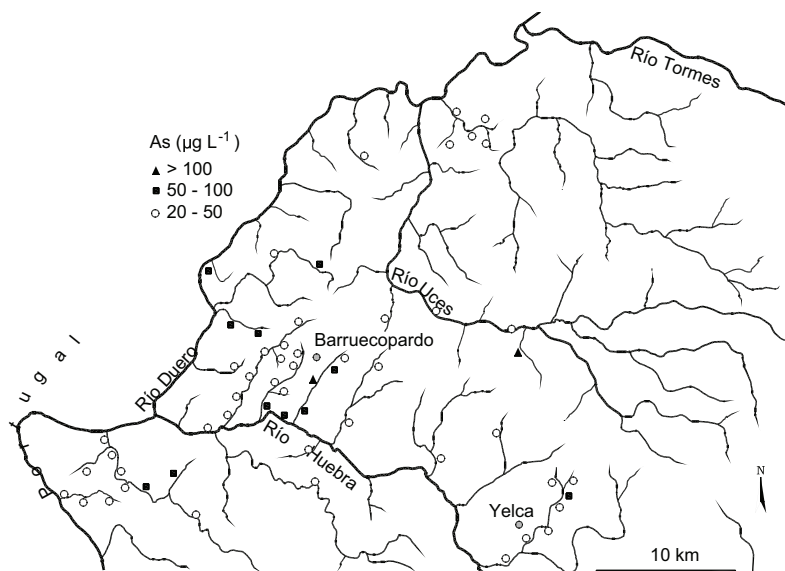


Figura 6.13. Localización de las muestras de agua de torrente con alto contenido de As en el área minera de Barruecopardo.

Otras muestras con presencia de As (fuentes y pozos) están influidas por las minas o por fuentes de aguas termales poco profundas. El contenido de As en aguas de torrentes, en un área de unos 2.500 km^2 con relativa abundancia de existencias de As y abundantes minas abandonadas, muestra un rango más amplio que el resto de aguas

superficiales de la provincia de Salamanca, siendo el rango de As de hasta $500 \mu\text{g L}^{-1}$. También se observó que los contenidos más altos de As se localizaron cerca de puntos de contaminación. Este hecho confirma que la baja movilidad supergénica del As, puede ser una consecuencia de la gran afinidad de los oxihidróxidos por el As a pHs ligeramente ácidos, cercanos al neutro, de esta agua. Las medias geométricas de las concentraciones de As de muestras de pozo situados en tres puntos geológicos distintos son muy bajas. La mayoría de los acuíferos están situados en granitos o rocas metamórficas, y muestran concentraciones de As por debajo de $1 \mu\text{g L}^{-1}$. No obstante, algunas muestras tienen contenidos de As relativamente altos de origen incierto. Un posible origen del As podrían ser los sulfuros contenidos en estas rocas (pirita y arsenopirita). Contrariamente, en los acuíferos no confinados situados en arcosas, areniscas o paleocanales de arenas y gravas de la cuenca del Duero (sedimentos del Mioceno), el origen del As podrían ser los oxihidróxidos de Fe con contenido de As que cubren los granos de cuarzo, feldespatos, etc. Éste es el caso de las otras áreas cercanas (provincias de Valladolid, Segovia y Ávila). Hay un proceso de liberación de As contenido en los oxihidróxidos de Fe.

6.3.2.6 Acuífero detrítico del Terciario de Madrid

Se ha trabajado en el acuífero detrítico de Madrid, uno de los mayores y más importantes de España [37]. La cuenca sedimentaria de Madrid es una gran depresión tectónica (6.000 km^2) rellena de depósitos continentales del Terciario. Los límites de cuenca (Figura 6.14) son el sistema central (sierra de Guadarrama y Somosierra) al nor-noroeste, las montañas de Toledo al sur, y la sierra de Altomira al este-sureste. Los ríos Jarama, Guadarrama y Alberche drenan la cuenca (todos son afluentes del río Tago). El Manzanares y el Henares son también ríos importantes; ambos afluentes del Jarama. El sistema acuífero está formado por depósitos detríticos compuestos de lentejones casi horizontales de arenas arcosas envueltas de limos y arcillas. Los minerales más comunes de la formación arcillosa son esmectita, caolinita e illita [38].

En el año 2000, se tomaron 61 muestras de agua subterránea y 166 muestras sólidas en el área de Madrid para el proyecto europeo BaSeLiNe (EC EVK1-CT-1999-0006). El acuífero de Madrid contiene agua subterránea de alta calidad, con un volumen de agua almacenada de al menos 20.000 hm^3 y un tiempo de residencia muy largo. El pH varía entre 7 y 9. La mayoría de elementos traza analizados (Fe, Mn, Cu, Zn, Pb, Cr, Ni, Cd, Sb, Se, Hg, Ag, Ba, Co, Sr, Tl y Al) están por debajo del límite de detección. Contrariamente, se detectan As, B, F, Li, Br y V en casi todas las muestras. Son notorias las concentraciones de As, excediendo el límite de potabilidad en la mayoría de los casos, con un 18 % de muestras analizadas con concentraciones superiores a $50 \mu\text{g L}^{-1}$ y un 64% tendiente a valores más altos que $10 \mu\text{g L}^{-1}$.

La Figura 6.15 muestra el mapa de contorno de As ($\mu\text{g L}^{-1}$). Se observa un incremento gradual de la concentración de As desde las áreas de recarga (valores $< 10 \mu\text{g L}^{-1}$) hacia las áreas de descarga (valores de hasta $91 \mu\text{g L}^{-1}$). También son comunes las altas concentraciones de As en aguas subterráneas de pozo en las áreas de recarga. En general, concentraciones altas de As son frecuentes en aguas subterráneas con un tiempo de residencia elevado. Por tanto, se concluye que el arsénico en el agua subterránea del acuífero detrítico de Madrid es de origen geogénico.

Hay una correlación positiva entre el As y el pH (coeficiente de correlación = +0,5), y entre el As y la relación iónica alcalina y alcalino-térrea (coeficiente de correlación = +0,4). Aunque las correlaciones no son altas, son significativas, puesto que el número

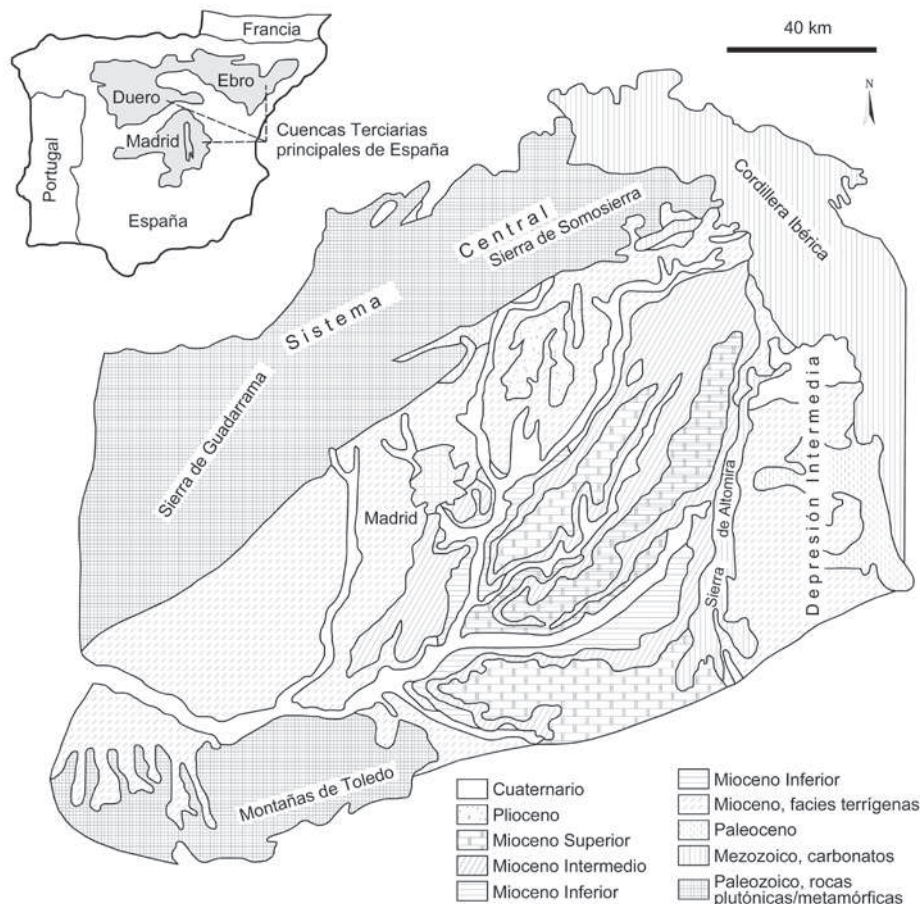


Figura 6.14. Cuenca sedimentaria de Madrid y sus límites (modificado de [39]).

de puntos es reducido y las muestras que se obtienen son de pozos *multirrejilla*. Según estas correlaciones positivas, es posible que la concentración y movilidad del arsénico puedan estar controladas por los mismos procesos que producen alcalinidad en el acuífero. No obstante, la correlación entre arsénico y la profundidad del pozo es casi cero. Parece ser que los valores de las dos variables no tienen ninguna relación, debido, posiblemente, a la naturaleza *multirrejilla* de las muestras de pozo, ya que no permiten asegurar con certeza la profundidad de las muestras de agua. A partir de los diagramas de *scatter* efectuados para analizar la asociación entre el As y constituyentes menores y elementos traza, sólo los diagramas de dispersión de As-V, As-F y As-B muestran una correlación positiva. Estos resultados son muy interesantes, porque, en sistemas acuosos, las formas dominantes de As, V, F y B son complejos aniónicos [41] que pueden intercambiarse fácilmente por OH^- [42]. La correlación entre As y V es especialmente notoria (coeficiente de correlación = +0,6). Así, la liberación de arsénico natural al agua subterránea puede que esté también controlada por los procesos de intercambio catiónico del As adsorbido. El mismo mecanismo podría controlar la movilidad del V. El origen más probable del arsénico son los sedimentos de relleno de la cuenca que derivan de las rocas metamórficas de las montañas circundantes. En las áreas mineralizadas de la cordillera central, el arsénico se encuentra en la arsenopirita.

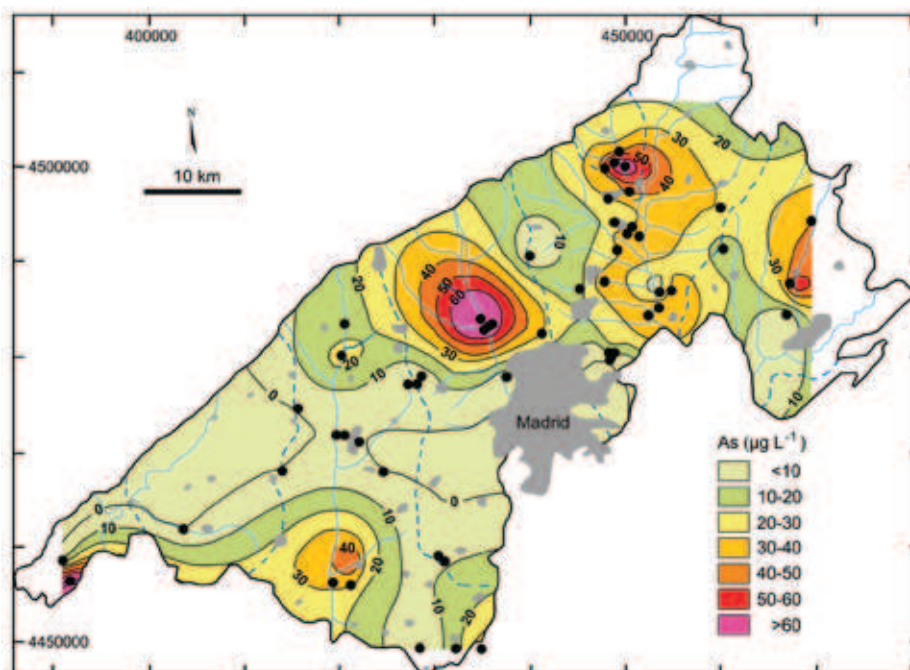


Figura 6.15. Mapa de isoconcentraciones de As ($\mu\text{g L}^{-1}$) en el agua subterránea de los pozos del acuífero detrítico de Madrid (modificado de [40]). Contornos rellenos de gris: contornos de As; línea límite: área estudiada; puntos negros: agua de pozos; áreas grises: áreas urbanas; línea seguida: ríos y torrentes; línea de puntos: interfluvios; números en el margen: coordenadas UTM.

El arsénico en las áreas de origen se oxidó presumiblemente a arsénico soluble antes del transporte a la cuenca. Si la oxidación ocurrió después del transporte, esta oxidación debió ocurrir, sin embargo, antes de ser enterrado. A los bajos pH que caracterizan la oxidación de los sulfuros que contienen arsénico, las arcillas tales como la caolinita y la esmectita y los oxihidróxidos de Fe y de Al son adsorbentes potentes de arsenito y arseniato. Esta hipótesis todavía está en estudio en los sedimentos del área de Madrid. Se espera un proceso parecido para el V, pero empezando desde un ambiente geoquímico distinto. La fracción fina de los sedimentos puede exceder los 20 mg kg^{-1} de As. Éste es un origen natural importante. En condiciones favorables, el arsénico puede ser movilizado y entrar en el sistema de agua natural. Cuando el pH sube en flujo descendente, el arsénico puede desorberse de las arcillas (probablemente mediante un proceso de intercambio iónico con iones OH^-) y/o de los oxihidróxidos de Fe y Al, entrando en la fase acuosa. Sin embargo, la liberación de arsénico podría estar afectada también por la desecación y la fluctuación del nivel freático en las áreas de altas velocidades de substracción de agua subterránea. La explotación alta de los pozos de suministro de agua produce una bajada del nivel freático, que puede ser de hasta 100-200 m en partes del área estudiada, aunque no existe un estudio detallado del nivel freático. Las zonas desecadas se rellenan consecuentemente de aire que contiene oxígeno atmosférico y favorece la oxidación de sulfuros que contienen arsénico y que pueden estar presentes en los sedimentos desecados. Después, cuando el nivel freático sube durante los periodos de no-explotación de agua subterránea, el arsénico oxidado puede liberarse al agua subterránea. Durante el próximo período de explotación, se

pueden obtener concentraciones altas de arsénico en las partes superiores de los pozos. Tales procesos se han observado en otros acuíferos [43]. Esta hipótesis no se rechaza, aunque es dudosa la existencia de sulfuros en tales sedimentos en condiciones óxicas. Se precisan más investigaciones para examinar la existencia de arsénico en los sedimentos del acuífero.

En resumen, se observa un crecimiento gradual de la concentración de arsénico desde las áreas de recarga a las de descarga. Por ello, se considera que el arsénico es el mayor constituyente del agua natural que deteriora el agua subterránea que se suministra a Madrid. Las concentraciones ocasionalmente elevadas de arsénico tienen un origen geogénico. La concentración y movilidad del arsénico parecen estar controladas por la dependencia del proceso de intercambio iónico con el pH resultante de la evolución a un agua Na-HCO₃.

6.3.2.7 Extremadura (provincia de Cáceres)

Se examinó el depósito minero de “La Parrilla”, hoy en día abandonado, que fue una de las áreas más productivas de wolframio en el sur de la provincia de Cáceres (sudeste de España) [44]. Las escombreras y áreas de desecho cubren algunas hectáreas alrededor de la corta a cielo abierto (ca. 240 m de diámetro). La asociación mineral consiste en scheelita, el mineral más importante económicamente, arsenopirita, casiterita, wolframita, esfalerita, calcopirita, pirita, pirrotita, cuarzo, moscovita, y turmalina, y los productos de mineralización tales como escorodita, tungstita, limonita, covellina y meymacita.

Las concentraciones de arsénico en los suelos variaron desde 148 a 2.540 mg kg⁻¹ (promedio = 1.015 mg kg⁻¹) en los suelos influidos por las escombreras en la parte este de la mina. En la parte sur, las concentraciones de As en muestras de desecho fueron de 610 a 1.285 mg kg⁻¹. Los niveles de arsénico variaron desde 61 a 1.996 mg kg⁻¹ (promedio = 537,2 mg kg⁻¹) en los productos de meteorización de la mena. El arsénico soluble en agua de los suelos varió entre 0,10 y 4,71 mg kg⁻¹ (promedio = 0,84 mg kg⁻¹). Todas las muestras de suelo y de desecho que excedieron el máximo nivel permitido de 0,04 mg kg⁻¹ para As soluble en agua en suelos tuvieron elevadas fracciones de As soluble. Esto indica la gran biodisponibilidad de arsénico en las muestras de suelo y de desecho para la cadena alimenticia (plantaciones, vegetales y plantas comestibles), y pone de manifiesto los peligros medioambientales. Estos resultados corresponden a suelos donde la contaminación está presente desde hace unos 20-50 años, de modo que la biodisponibilidad de As aún puede existir. Las aguas superficiales alrededor de la mina presentan concentraciones de arsénico de hasta 101,4 µg L⁻¹ (promedio de 46,22 µg L⁻¹). El ganado, que bebe agua contaminada con arsénico en el área de la mina de La Parrilla, puede padecer disrupciones de homeostasis esencial metálica en el tejido corporal, provocando toxicidad y haciendo peligrar la cadena alimenticia. Los altos niveles de As en las escombreras (promedio = 812,6 mg kg⁻¹) no se vieron reflejados en las plantas (promedio = 47,2 mg kg⁻¹), debido a la naturaleza fisicoquímica de las escombreras, que mitiga la absorción por parte de las plantas. Las concentraciones de As variaron entre 0,8 y 149,5 mg kg⁻¹ (promedio = 47,2 mg kg⁻¹) en las plantas cultivadas en los suelos influidos por las escombreras de la parte este, mientras que las concentraciones variaron desde 2,0 a 10,0 mg kg⁻¹ (promedio = 5,6 mg kg⁻¹) en las plantas que crecieron en los desechos de la parte sur-oeste de la mina. Las especies *Spergula arvensis* (L.), *Phalaris caerulea* Desf. y *Juncus effusus* acumularon más arsénico en su biomasa que las otras especies presentes en la zona.

6.3.2.8 Faja Pirítica Ibérica (Iberian Pyritic Belt, IPB)

Se estudiaron las propiedades fisicoquímicas del río Odiel y sus variaciones en el transcurso de un año [45]. Los ríos Tinto y Odiel se encuentran localizados al sur de España, en una de las regiones mineras de explotación de sulfuros más importantes del mundo. La Faja Pirítica Ibérica (FPI), con reservas originales del orden de 1.700 Mt (millones de toneladas) de sulfuros se divide en más de 50 depósitos de sulfuros masivos, uno de los cuales, el distrito minero de Río Tinto, es uno de los mayores depósitos de sulfuros masivos del mundo. La composición mineralógica de estos depósitos es principalmente pirita (FeS_2), aunque se encuentran también menores contenidos de esfalerita (ZnS), galena (PbS), calcopirita (CuFeS_2) y arsenopirita (FeAsS). La cuenca del río Odiel presenta una superficie de 2.333 km^2 por la que discurre este río a lo largo de 140 km. Los ríos Tinto y Odiel desembocan en la ría de Huelva, que forma parte de una famosa reserva natural (Marismas del Odiel), importantísima por su enorme diversidad ornitológica y por la presencia de vegetación halófila. Esta área recibe no sólo los contaminantes transportados por los ríos Tinto y Odiel, sino que además le llegan los desechos de la zona industrial ubicada en las inmediaciones de Huelva (Figura 6.16). La contaminación asociada a la minería se caracteriza por elevadas concentraciones de sulfatos, unos 1.204 mg L^{-1} de media, seguido en abundancia por el Zn (24,2 mg L^{-1} de media), Fe (23,5 mg L^{-1}), Mn (13,7 mg L^{-1}) y Cu (7,6 mg L^{-1}). Las concentraciones de otros contaminantes como plomo, cadmio y arsénico son mucho menores, con valores medios de 0,21, 0,08 y 0,07 mg L^{-1} , respectivamente. El contenido en arsénico se incrementa durante los meses de invierno, presentando los valores mínimos durante la época estival. Estos bajos contenidos durante el verano se deben a la fuerte adsorción del arsénico en oxihidróxidos de hierro. A diferencia de otros metales, las mayores concentraciones de arsénico aparecen en invierno cuando precipitan menores cantidades de oxihidróxidos de hierro (mayor proporción $\text{Fe}/\text{SO}_4^{2-}$). El ligero incremento de pH que tiene lugar en invierno contribuye también a pequeños incrementos en las concentraciones de arsénico en las aguas.

Se cuenta con una recopilación de las propiedades fisicoquímicas de 64 puntos de descarga del drenaje ácido procedente de 25 minas diferentes de la Faja Pirítica Ibérica, y que drenan a la cuenca del río Odiel (Figura 6.16) [46]. La composición química de estas aguas presenta extremas concentraciones de sulfatos disueltos (contenidos mayores a 44 g L^{-1}) y de metales (superiores a 7,7 g L^{-1} Fe, 2,6 g L^{-1} Al, 2,9 g L^{-1} Mg, 1,4 g L^{-1} Zn, 435 mg L^{-1} Cu y 440 mg L^{-1} Mn). Los elementos traza se encuentran también considerablemente enriquecidos en estas aguas ácidas, con valores máximos de hasta 17 mg L^{-1} de As. Una de las principales características de estas áreas afectadas por el drenaje ácido de mina es la presencia ubicua de sedimentos de tonos de amarillos a rojo y marrón en las orillas de los ríos. Estos sedimentos reciben el nombre de “precipitados ocre”, y están compuestos por fases de hierro precipitadas a partir del hierro disuelto en las aguas procedente de la oxidación de la pirita en estas zonas mineras. Se trata de minerales que presentan un tamaño de partícula muy pequeño (desde <10 nm a 5-10 μm de diámetro), son oxihidróxidos e hidroxisulfatos muy poco cristalizados con morfologías fibrosas a esféricas tales como ferrihidrita y schwertmanita; además, se encuentran también jarosita y goethita. El rango medio de composiciones de los minerales de hierro analizados incluye importantes contenidos de elementos traza (23-12.770 mg kg^{-1} de As), lo que sugiere que la adsorción de los elementos traza en las superficies de estos minerales es variable. Asimismo, además de

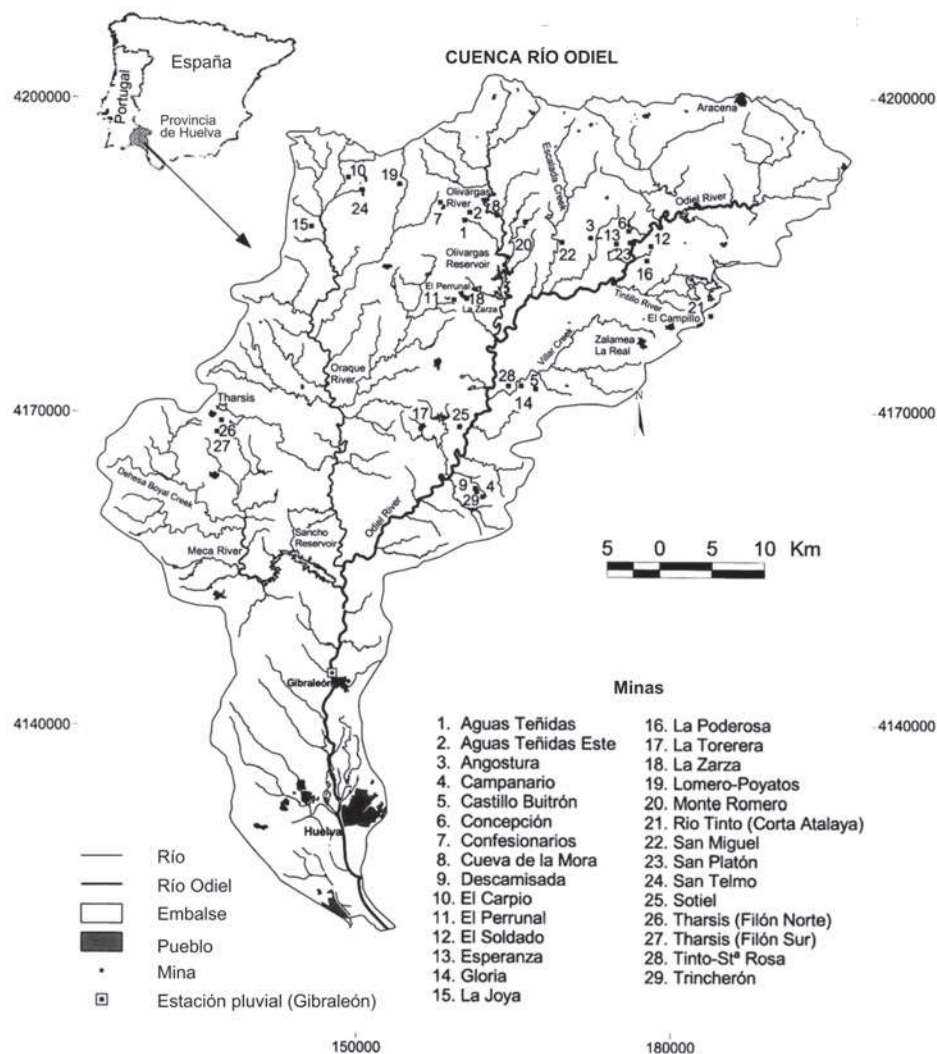


Figura 6.16. Mapa de localización de la región drenada por el río Odiel y de las minas de sulfuros masivos de la IPB estudiados [46].

distintas minas. Los contenidos de arsénico en estas fases sulfatadas es mucho menor a la que presenta la schwertmanita (195 y 1.700 mg L^{-1} , respectivamente). Estos resultados sugieren que solamente un 1% del total de arsénico disuelto es transferido desde la cuenca del río Odiel a la ría de Huelva. Sin embargo, debido a los importantes volúmenes de agua transportados por el sistema fluvial, estas cantidades representan importantes cantidades de flujo de metales a la ría. Por ejemplo, durante los meses de invierno del año 2003, una media de alrededor de $0,5 \text{ kg}$ de As pudo haber sido transferida diariamente al sistema estuarino.

Se examinaron los caracteres geoquímicos y mineralógicos de las aguas y sedimentos de cinco charcas efímeras situadas en la llanura aluvial del río Agrio-Guadamar [47]. La cuenca del Guadamar ($37^{\circ}30'N$ $6^{\circ}20'O$) se encuentra localizada al sur de España, al oeste de Sevilla. Tiene una zona de captación de 1.092 km^2 (Figura 6.16). Para hacer el estudio, se tomaron muestras de sedimento y de aguas superficiales

de las cinco charcas efímeras de la cuenca del Guadiamar y, más concretamente, en la confluencia de los ríos Guadiamar y Agrio. Las charcas eran todas ellas de poca profundidad (menor que 0,5 m) y de formas irregulares, a menudo formadas en depresiones por huellas de neumáticos.

Se tomaron dos tipos de muestras de sedimento de cada una de las cinco charcas. El primero era de 1 cm de profundidad de la parte superior en la interfase agua-sedimento. El segundo consistía en 5 cm de sedimento aluvial por debajo de la charca. Las charcas contenían aguas templadas, ácidas sulfato-cálcico-magnésicas, con elevadas concentraciones de oxígeno disuelto y con bajas a muy altas concentraciones de metales y arsénico. La concentración de arsénico de 85.000 $\mu\text{g L}^{-1}$ obtenida para la primera charca es una de las más altas encontradas en drenajes ácidos de mina en el mundo.

Las aguas de las charcas contienen cantidades considerablemente superiores de As, SO_4^{2-} , Zn, Cd, Cu y Ni que las aguas del río Agrio muestreadas. La muestra del río presenta un pH de 4,4 comprendido entre el de la charca 3 (3,42) y la charca 2 (5,94). Los valores calculados de las relaciones Fe(III)/Fe(II) y As(V)/As(III) son muy altos (alrededor de 107 y 1.024, respectivamente). Los datos de sedimento sugieren que hay dos asociaciones principales de As en los sedimentos de las charcas: arsénico asociado a sulfuros y arsénico asociado a óxidos de hierro. Los sedimentos de la capa superior de las charcas 1 y 3 contienen más arsénico asociado a sulfuros que a óxidos de hierro, comparados con los sedimentos de la capa inferior, y en las charcas 4 y 5 ocurre lo contrario. La asociación de arsénico a los sulfuros viene apoyada por las buenas correlaciones entre el azufre total en los sedimentos y otros metales asociados a las balsas de sulfuros. Esta asociación de arsénico a los sulfuros parece ser de dos formas. Los datos obtenidos por espectroscopía de absorción de rayos X (EXAFS y XANES) muestran buenos ajustes a arsenopirita. Además, el Fe, que se encuentra a una distancia aproximada de 2,362 Å en los ajustes de EXAFS, se ha asociado a arsenopirita en otros materiales relacionados a minas [48, 49]. La asociación de óxidos de arsénico y hierro parece ser de dos formas: como una fase As-Fe-O y otra fase As-Fe-S-O. La fase de As-Fe-S-O podría ser uno de los numerosos minerales sulfatados, aunque podría tratarse también de una fase As-Fe-S-O que correspondería a la coquimbita.

6.3.2.9 Murcia

Se ha desarrollado un método *in vitro* que simula las condiciones fisiológicas del proceso digestivo aplicado a muestras tomadas de la antigua mina de Cabezo Rajao, localizada cerca de la ciudad de La Unión (Murcia, SE de España); este lugar fue elegido para situar un Parque Minero y Medioambiental promocionado por el gobierno local [50]. El método *in vitro* proporcionaba información sobre los niveles de metales (Cd, Pb y As) que pueden ser ingeridos y asimilados por los humanos. Estos métodos *in vitro* consistían en extracciones secuenciales con dos pasos de extracción: una fase gástrica de extracción que simula el medio bioquímico ácido del estómago y la segunda fase de extracción, la posterior fase intestinal, que simulaba el medio bioquímico de un pequeño intestino. La fracción de contaminante disuelto por el procedimiento *in vitro* se ha empleado para estimar la relativa biodisponibilidad del contaminante en el suelo. El arsénico mostró la menor biodisponibilidad, tanto en las soluciones ácidas como en las neutras, y se observó que la biodisponibilidad de los metales estudiados seguía el siguiente orden: Cd > Pb > As, y era mayor en la fase gástrica que en la intestinal. La composición mineralógica y el pH eran factores fundamentales para el control de la

biodisponibilidad del metal pesado. Los datos muestran que la mineralogía del suelo debe ser considerada a la hora de evaluar el riesgo de envenenamiento por la presencia de metales en suelos en los alrededores de áreas urbanas, así como en cualquier otra área de uso recreativo.

6.3.2.10 Aragón

Se realizó un estudio con la finalidad de contribuir a la creación de una base de datos del *status* de los metales pesados de los principales suelos de esta comunidad [51]. El primer paso para determinar los niveles de referencia de los metales pesados fue realizado por la Comunidad Autónoma de Aragón para conocer los contenidos en los suelos bajo condiciones naturales. Aragón se encuentra localizada en la parte central de la cuenca del Ebro (NE de España) y se extiende por más de 45.000 km² exhibiendo una amplia variedad de suelos desarrollados en diferentes litologías y bajo un extenso rango de condiciones climáticas. Los Pirineos y la Cordillera Ibérica se extienden respectivamente al norte y al sur de la depresión del Ebro, y caracterizan el contexto geológico de esta región (Figura 6.17a). Una equilibrada distribución de puntos de muestreo, según la distribución espacial de la región, se llevó a cabo mediante la selección de nueve tipos de muestras de suelo que representaban el 97,5% de toda el área. Los puntos de muestreo fueron distribuidos para incluir cada uno de los tipos de variedades de suelo, y la densidad de muestreo fue 1 muestra cada 338 km². Un total de 133 puntos de muestreo no afectados por actividades antropogénicas fueron elegidos por su significado edáfico. Quince elementos (Cr, Cu, Ba, As, Sb, Hg, Sn, Mn, Fe, Al, Zn, Ni, Co, Cd y Pb) fueron analizados por plasma inducido (ICP-OES) tras una extracción ácida parcial. Los principales factores de la variación de los contenidos de metales pesados eran tanto el tipo de suelo como la litología. Gipsisoles y calcisoles se desarrollaban en rocas sedimentarias y presentaban los menores contenidos, mientras que los leptisoles situados sobre rocas metamórficas e ígneas tenían las mayores concentraciones. El contenido medio de arsénico variaba entre 6 y 17 mg kg⁻¹ en calcisoles y leptisoles, respectivamente. La mayoría de los suelos presentaban un contenido de alrededor del 13 mg kg⁻¹ (Figura 6.17b). A partir de mapas de contenidos de metales pesados y arsénico, se observa una amplia variabilidad espacial y en la distribución (Figura 6.17c). Los mayores contenidos correspondían a las zonas montañosas (Cordillera Ibérica y Pirineos) y los menores a las llanuras del Valle del Ebro Central. Esta variabilidad es debida, principalmente, a los tipos de suelos y al material originario del mismo en relación con los procesos de meteorización y edáfico. Los metales pesados y el arsénico presente en los suelos naturales proceden de la meteorización de los materiales originarios y la subsiguiente pedogénesis.

La media aritmética del contenido de arsénico es alrededor de 10 mg kg⁻¹. A partir de los mapas de contenidos de arsénico, se observa una gran variabilidad espacial en su distribución (Figura 6.17a, b). Esta variabilidad es debida, principalmente, a la diversidad de tipos de suelos y de materiales originarios en relación a los procesos de meteorización y edáfico. El arsénico no se ve afectado por el tipo de suelo. Del mismo modo, los materiales de origen no afectaron al Cr, Ba, Zn, Sn, As, Pb y Al, pero sí a las variaciones de los otros elementos. Este análisis mostró que ambos tipos de suelos y los materiales originarios de los mismos pueden tener un efecto en cuanto a las variaciones de la mayoría de los elementos, aunque los materiales originarios parecen tener un mayor efecto en tales variaciones.

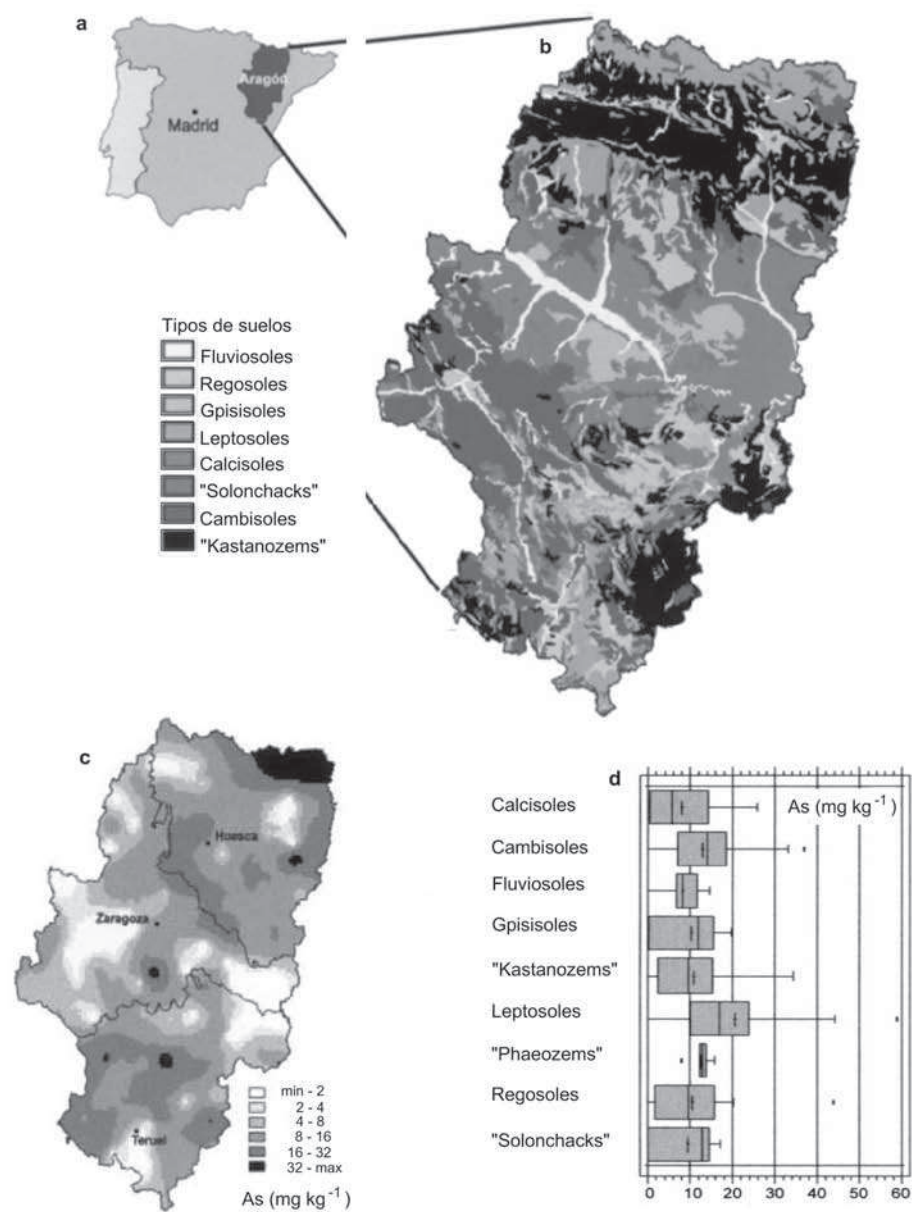


Figura 6.17. (a) Localización del área de estudio y de los distintos tipos de suelos; (b) Distribución espacial de los contenidos de arsénico en los suelos estudiados de Aragón ubicados mediante interpolación geoestadística realizada por medio de IDRISI GIS; (c) Diagramas de cajas y bigotes de los contenidos de arsénico (mg kg^{-1}) para cada tipo de suelo estudiado (el límite inferior de la caja es el percentilo 25, el superior es el percentilo 75, la línea vertical del interior de la caja representa la media, el promedio se ha resaltado como la pequeña línea vertical, los puntos individuales son valores aberrantes).

6.3.2.11 Cataluña

6.3.2.11.1 Presencia de arsénico en suelos

Cataluña se encuentra en el NE peninsular, limitando con el mar Mediterráneo. Cubre

un área de 32.000 km², y su territorio tiene una significativa diversidad fisiográfica que implica un amplio rango de tipos de suelos.

La Figura 6.18 muestra la distribución de As en suelos *top-soils* no contaminados de Cataluña. Se tomaron 201 muestras de suelos naturales usando sistemas de información geográfica para excluir zonas que pueden estar afectadas potencialmente por actividades antropogénicas. Se tomaron muestras localizadas en cabeza de suelos urbanos (30) e industriales (35) para fines comparativos [52; 53].

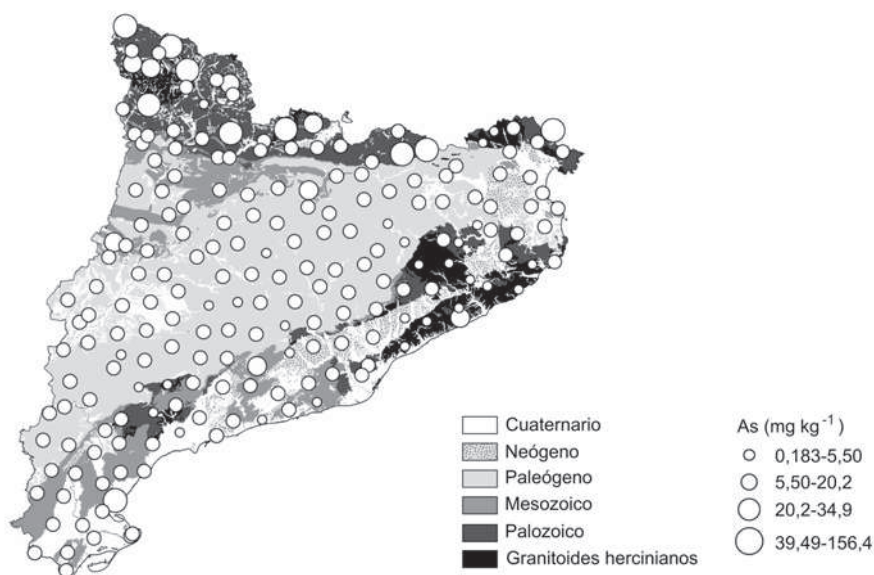


Figura 6.18. Mapa de puntos de la distribución de As en suelos *top-soil* de Cataluña.

Los valores de la concentración de As van desde un poco menos de 0,182 mg kg⁻¹ (valor del límite de detección) hasta 156,4 mg kg⁻¹, con una media de 12,9 mg kg⁻¹, que es muy próxima al valor medio de concentraciones de As en suelos *top-soils* de Europa (11,6 mg kg⁻¹ [54]).

Como se puede observar, la distribución espacial está estrechamente ligada a la distribución espacial de la geología subyacente. Los valores más altos se obtuvieron en el norte, donde las secuencias paleozoicas de Cataluña presentan distintas menas de minerales de arsénico, antimonio y de bismuto [55; 56]. Por otro lado, los suelos muestreados por encima de granitoides muestran los valores menores (valor medio de 6,15 mg kg⁻¹), ya que estas rocas son pobres en arsénico [57]. Las muestras de suelos obtenidas de unidades del Terciario y del Cuaternario muestran concentraciones intermedias entre las obtenidas en materiales del Paleozoico y del Mesozoico. Esto también se puede atribuir a la firma geológica si se considera que: (1) los materiales del Terciario y del Cuaternario de Cataluña se componen básicamente de sedimentos detríticos y, en menor grado, de limos y evaporitas; (2) las áreas origen de los materiales detríticos de la cuenca del Ebro se encuentran en el Pirineo, en la cordillera Ibérica y en las cordilleras Costero-Catalanas; (3) además, la cuenca del Ebro tiene que ser sumada a las áreas origen de las cuencas neógenas y la última tiene que añadirse al origen de los depósitos cuaternarios; (4) en la diferenciación sufrida durante el proceso sedimentario, los materiales detríticos muestran señales químicas de su origen [58].

No se observan diferencias de concentración de As entre muestras recogidas en cabeza de suelo urbano (valor medio de $9,47 \text{ mg kg}^{-1}$) e industrial ($8,57 \text{ mg kg}^{-1}$) (Figura 6.19). Los valores más altos se observan en suelos naturales, en particular en aquellos suelos localizados en secuencias paleozoicas, probablemente debido a la presencia de menas de As previamente mencionado. El gráfico de distribución acumulativa de las muestras naturales (Figura 6.20) también revela la presencia de dos distribuciones separadas con los valores más altos relacionados con la presencia de menas de As. La distribución estadística de los puntos de muestreo urbano e industrial se puede considerar como normal.

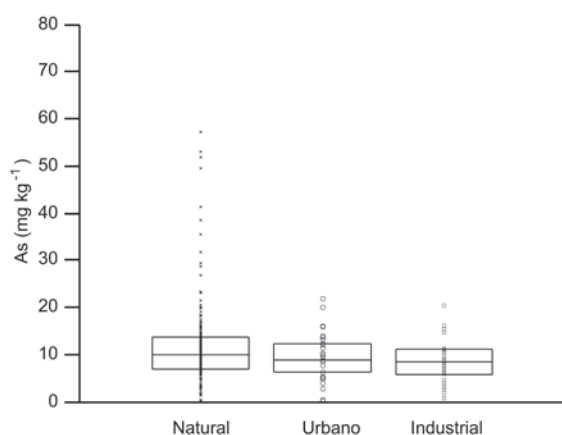


Figura 6.19. *Boxplot* de la distribución de elementos traza naturales cabezas de suelo natural, urbano y industrial de Cataluña.

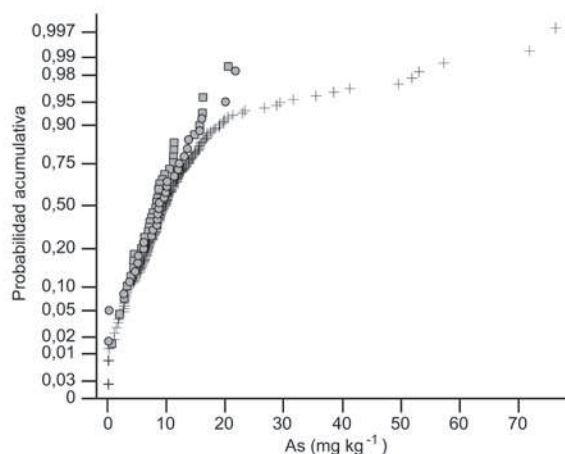


Figura 6.20. Curvas de probabilidad acumulativa (distribución acumulativa, eje Y) de concentración de As (mg kg^{-1} , eje X) en cabezas de suelo de suelo natural (+), urbano (círculos) y industrial (cuadrados) de Cataluña.

La Agencia Catalana del Agua determina As periódicamente, así como otros elementos y parámetros geoquímicos, en el agua subterránea que cubre básicamente

todo el territorio [59]. Con la evaluación de estos datos, se concluyó que en 2005 las concentraciones de As usualmente estaban por debajo del límite de detección del método analítico empleado ($5 \mu\text{g L}^{-1}$), aunque en algunos casos este valor se excedió levemente.

En Cataluña, la principal exposición humana al arsénico es a través de la dieta. La toma diaria de As inorgánico en un adulto masculino es de $42,4 \mu\text{g}$ y corresponde, mayoritariamente, al consumo de pescado. La toma semanal estimada de $4,2 \mu\text{g kg}^{-1}$ está dentro del nivel seguro semanal ($15 \mu\text{g kg}^{-1} \text{ semana}^{-1}$) establecido por la OMS [60].

6.3.2.11.2 Presencia de arsénico en aguas geotermales

Las concentraciones de arsénico más elevadas registradas en Cataluña en agua de consumo humano han sido recientemente detectadas en la zona de Caldes de Malavella (provincia de Girona), con valores de hasta $135 \mu\text{g L}^{-1}$. En algunos pozos que han sido utilizados para la provisión de agua, se han detectado concentraciones de hasta $200 \mu\text{g L}^{-1}$. Esta contaminación de arsénico parece ser geográficamente puntual. Es importante destacar que en esta localidad existe un campo geotermal de baja entalpía (hasta unos $60\text{-}70^\circ\text{C}$ en las surgencias), que tradicionalmente ha sido explotado para balneología y comercialización de aguas carbónicas. Este campo geotérmico se sitúa en el borde SE de la cuenca extensiva de La Selva, formada durante el Neógeno en las Cadenas Costero-Catalanas. Geológicamente, el sistema geotermal se desarrolla en granitos fracturados tardío-hercínicos de edad Carbonífero superior en los que se ha depositado una cobertera vulcano-sedimentaria Plio-Cuaternaria. Asociados a las surgencias termal (activas o fósiles) existen numerosos túmulos de travertino y silicificaciones.

El origen de estas altas concentraciones de arsénico no está aún bien estudiado, aunque es muy probable que las aguas termales tengan una influencia determinante. La contaminación de As de origen geotermal en aguas superficiales y en acuíferos poco profundos ha sido reportada con frecuencia en áreas geotermales en todo el mundo ([61-63] entre otros). La contaminación de arsénico en las aguas de consumo público en Caldes de Malavella es estacional, con picos durante los períodos estivales (Figura 6.21). Esta variación de la concentración de arsénico sugiere que la contribución de aguas ricas en arsénico (probablemente termales) es mucho más acusada durante los períodos de sequía, mientras que en los de mayor pluviosidad se produce un efecto de dilución por parte de agua meteórica, reduciéndose notablemente la concentración de As. En Caldes de Malavella no se dispone de un registro temporal completo de concentraciones de arsénico de las aguas termales de la zona, aunque los pocos datos disponibles de los manantiales indican valores relativamente elevados, hasta $70 \mu\text{g L}^{-1}$ [64]. Es posible que estas concentraciones también oscilen temporalmente debido a mezcla de estos fluidos con aguas sub-superficiales en las proximidades de la surgencia. Además, cabe la posibilidad de que las concentraciones de arsénico medidas en los manantiales termales sean inferiores a los de estos fluidos en profundidad debido a que parte del arsénico transportado quede inmovilizado por adsorción en oxihidróxidos de hierro en la surgencia o a poca profundidad, como se ha observado en sistemas geotermales similares (p.ej., [65; 66]). La formación de estos óxidos está causada por la presencia de condiciones oxidantes cerca de la surgencia.

La fuente del arsénico en el área de Caldes de Malavella está probablemente relacionada con la lixiviación de minerales que contienen este elemento como traza en el granito encajante (p.ej., sulfuros de hierro [67]). El contenido de arsénico de este tipo de rocas no es especialmente elevado, entre $0,2$ y $15 \text{ mg kg}^{-1}_{\text{roca}}$ [68]. Sin embargo, la

capacidad de lixiviación y movilización de arsénico de aguas hidrotermales carbónicas puede ser muy elevada. La formación de complejos acuosos bicarbonatados de arsénico parece ser un proceso importante en el transporte de este elemento en muchos tipos de aguas (p.ej., [69]). Recientemente, se ha cuestionado esta hipótesis, aunque se confirmó que la formación de estos complejos es posible en aguas con altos contenidos de bicarbonato, como es el caso de las aguas termales de Caldes de Malavella [70].

De acuerdo con lo observado en Caldes de Malavella, la presencia de arsénico en aguas de consumo público causada por fluidos hidrotermales no es descartable en otros sectores de la Cuenca de La Selva y en otras áreas de las Depresiones Neógenas de Cataluña, donde existen numerosos indicios de geotermalismo activo.

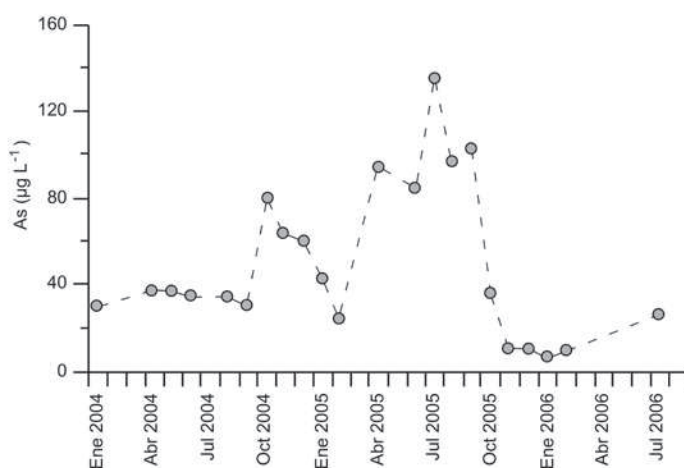


Figura 6.21. Evolución de las concentraciones de arsénico en aguas de consumo público de Caldes de Malavella (Girona, Cataluña) en el período enero 2004-julio 2006. Obsérvese el carácter estacional de la contaminación.

6.4 RESUMEN DE LA DISTRIBUCIÓN DE ARSÉNICO EN LA PENÍNSULA IBÉRICA

- A modo de resumen, puede decirse que la distribución de arsénico en la Península Ibérica va estrechamente ligada a la movilización de As en zonas próximas a minas, ya sean abandonadas o activas. Las altas concentraciones de arsénico en suelos, aguas superficiales y/o subterráneas suelen estar relacionadas con explotaciones mineras de metales con presencia de sulfuros metálicos en las paragénesis, tal y como se observa en la mayoría de casos presentados en el estado portugués, en la Faja Pirítica Ibérica, o en las zonas mineras del estado español. Contrariamente, en la cuenca del Duero y en el acuífero del Terciario de Madrid se ha detectado la presencia de arsénico en el agua subterránea por causas naturales (no antropogénicas).
- A grandes rasgos, se puede concluir que los mecanismos responsables de la presencia de arsénico en el medio son dos: (1) la liberación de arsénico por disolución oxidativa de sulfuros metálicos (normalmente, arsenopirita y pirita rica en arsénico) y (2) desorción de arsénico presente en oxihidróxidos de Fe, Mn y Al o arcillas debido al cambio de las condiciones de oxidación en acuíferos. El primer

mecanismo va asociado a la actividad minera, mientras que el segundo va asociado a la explotación de acuíferos para el abastecimiento de agua potable.

- En general, la presencia de arsénico en suelos y aguas de la Península Ibérica no parece constituir un peligro importante para la salud de la población con más riesgo de contaminación. Si se determinan los puntos de contaminación, se controla la movilidad del arsénico en las áreas afectadas y se aplican métodos de remediación y de prevención adecuados, la población afectada no debería estar en peligro. Por tanto, es indispensable controlar con regularidad la movilidad del arsénico en las zonas de riesgo y tomar las medidas necesarias.

6.5 PENÍNSULA IBÉRICA Y EUROPA

El Atlas Geoquímico de Europa es la primera contribución de los Servicios Geológicos de la Unión Europea (EuroGeoSurveys) para el proyecto de líneas de base IUGS/IAGC *Global Geochemical Baselines* [71]. Se proporciona información (26 países) sobre las concentraciones de elementos químicos naturales y antropogénicamente inducidos de diferentes tipos de muestra del medio (techo de suelo, subsuelo, humus, sedimento fluvial, agua fluvial y sedimento de áreas inundadas). Se ha completado la primera fase del proyecto y los resultados se han publicado en dos volúmenes (400 mapas a partir de 1 muestra por cada 5000 km²) y se pueden bajar de la red [72] con los datos analíticos y un archivo fotográfico. La distribución geoquímica muestra distintas diferencias en los niveles de peligro potencial a partir de los orígenes geogénicos naturales, incluyendo litología y mineralizaciones, y a partir de procesos naturales, tales como el clima, que influyen en las concentraciones originales. Tal variedad geoquímica ilustra la dificultad

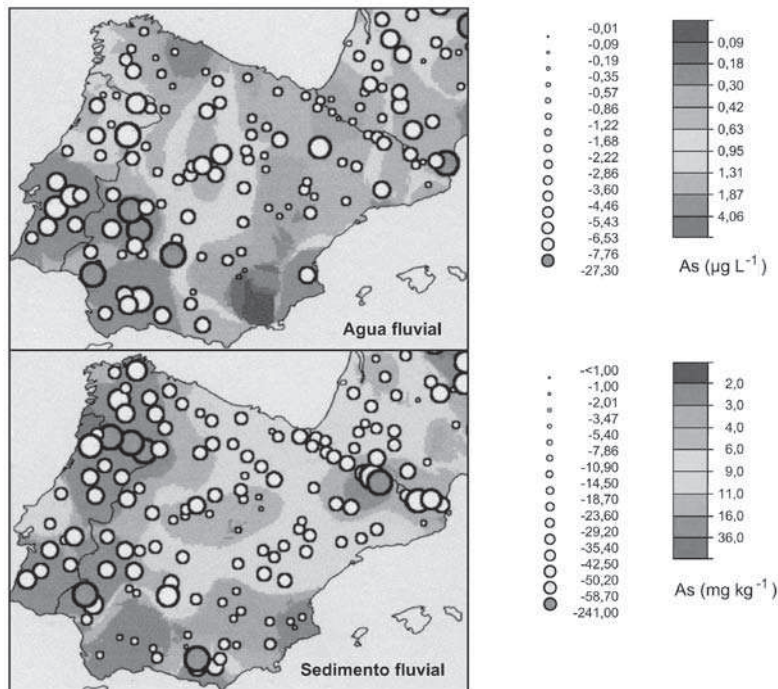


Figura 6.22. Concentración de As en (a) agua fluvial y (b) sedimento fluvial.

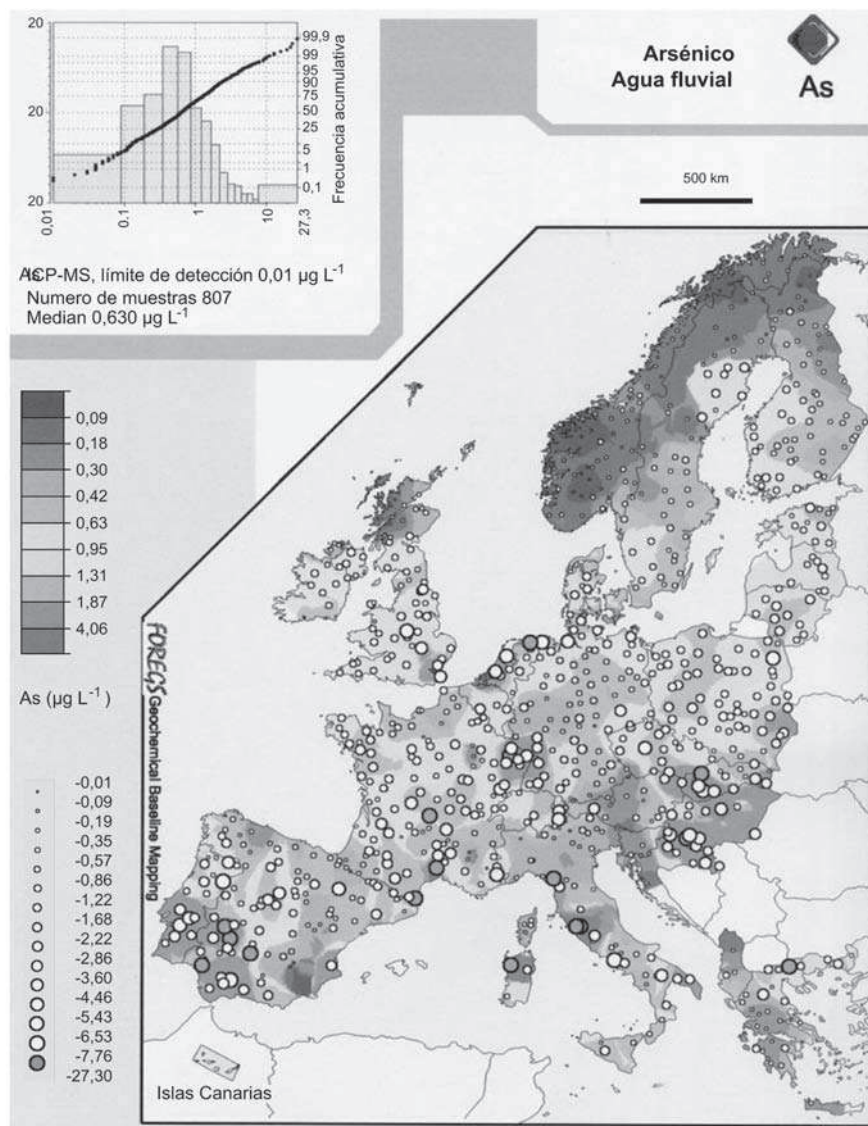


Figura 6.23. Concentración de As en agua fluvial en Europa.

en definir un valor de línea guía sencilla para “agua”, “suelo” y “sedimento” que sea aplicable a toda Europa. Por último, se pueden utilizar los mapas geoquímicos (ver, por ejemplo, las Figuras 6.22 y 6.23) para identificar los geopeligros potenciales y georriesgos para la salud, en áreas particulares, que necesitarán más investigación detallada; también se pueden usar para delinear áreas de actividad minera metalífera y de intereses potenciales para menas en Europa. Este servicio de línea-base nos proporciona la información sobre la concentración natural o antropogénicamente inducida de los elementos químicos en el medio subsuperficial, donde el ser humano vive, planta vegetales y cría ganado, y a partir del cual se extrae agua potable y materias primas. La calidad de vida depende de la composición química del agua (de ríos o agua subterránea) y del suelo (residual o aluvial), y se pueden tener mayor

conocimiento de los peligros para la salud que pueden provenir de la exposición a elementos químicos introducidos por la actividad industrial, como el arsénico, el antimonio, el cadmio, el níquel y otros elementos.

6.6 CONCLUSIONES FINALES

1) A modo de resumen, puede decirse que la distribución de arsénico en la Península Ibérica va estrechamente ligada a la movilización de As en zonas próximas a minas, ya sean abandonadas o activas. Las altas concentraciones de arsénico en suelos, aguas superficiales y/o subterráneas suelen estar relacionadas con explotaciones mineras de metales con presencia de sulfuros metálicos en las paragénesis, tal y como se observa en la mayoría de casos presentados en el estado portugués, en la Faja Pirítica Ibérica, o en las zonas mineras del estado español. Contrariamente, en la cuenca del Duero y en el acuífero del Terciario de Madrid se ha detectado la presencia de arsénico en el agua subterránea por causas naturales (no antropogénicas).

2) A grandes rasgos, se puede concluir que los mecanismos responsables de la presencia de arsénico en el medio son dos: (1) la liberación de arsénico por disolución oxidativa de sulfuros metálicos (normalmente, arsenopirita y pirita rica en arsénico) y (2) desorción de arsénico presente en oxihidróxidos de Fe, Mn y Al o arcillas debido al cambio de las condiciones de oxidación en acuíferos. El primer mecanismo va asociado a la actividad minera, mientras que el segundo va asociado a la explotación de acuíferos para el abastecimiento de agua potable.

3) En general, la presencia de arsénico en suelos y aguas de la Península Ibérica no parece constituir un peligro importante para la salud de la población con más riesgo de contaminación. Si se determinan los puntos de contaminación, se controla la movilidad del arsénico en las áreas afectadas y se aplican métodos de remediación y de prevención adecuados, la población afectada no debería estar en peligro. Por tanto, es indispensable controlar con regularidad la movilidad del arsénico en las zonas de riesgo y tomar las medidas necesarias.

REFERENCIAS

1. Vergés, J., Fernández, M.: Ranges and basins in the Iberian Peninsula: their contribution to the present topography. *Geology Society, London, Memoirs* 32 (2006), págs.223-234.
2. IGM: Mineral potential of Portugal. *Instituto Geológico e Mineiro*, Lisboa, 1998.
3. Santos Oliveira, J.M.: Algumas reflexões com enfoque na problemática dos riscos ambientais associados à atividade mineira, *Estud. Notas Trab. Inst. Geol. Min.* 39 (1997), págs.3-26.
4. Santos Oliveira, J.M., Farinha, J., Matos, J.X., Ávila, P., Rosa, C., Machado, M.J.C., Daniel, F.S., Martins, L. & Leite, M.R.M.: Diagnóstico ambiental das principais áreas mineiras degradadas do país. *Boletim de Minas* 39 (2002), págs.67-85.
5. Lunar, R., Moreno, T.: The geology of Spain. En: W. Gibbons y T. Moreno (eds): *The Geological Society*. Londres, 2002.
6. Inácio, M.M.: *Dados geoquímicos de base de solos de Portugal Continental, utilizando amostragem de baixa densidade*. Tesis de Doctorado en Geoquímica, Universidade de Aveiro, Aveiro, 2004.
7. Ferreira, A., Inácio, M.M., Morgado, P., Batista, M.J., Ferreira, L., Pereira, V., Pinto, M.S.: Low density geochemical mapping in Portugal. *Appl. Geochem.* 16 (2001), págs.1323-1331.
8. Ávila, P.F., Santos Oliveiram, J.M.: Geochemistry of soils on the influence of some abandoned mines of the Trás-os-Montes region (Portugal). *Livro de Resumos do I Congresso Ibérico da Ciência do solo*, Bragança, Portugal, 2004, pág.47.
9. Ávila, P.F., Santos Oliveira, J.M., Ferreira da Silva E., Cardoso Fonseca E.: Geochemical

- signatures and mechanisms of trace elements dispersion in the area of the Vale das Gatas mine (Northern Portugal). *J. Geochem. Exploration* 85 (2005), págs.17-29.
10. Alloway, B.J. (ed): *Heavy metals in soils*. John Wiley & Sons, Inc., Nueva York, EE.UU., 1993.
 11. Salomons, W., Forstner, U., Mader P. (ed): *Heavy metals. Problems and solutions*. Springer-Verlag, Berlín, Alemania, 1995.
 12. Ávila, P.F., Pereira, M.R., Novais, H., Ferreira A.: Arsénio nos solos, sedimentos e águas na envolvente da mina do Tuela (Vinhais, NE Portugal). Livro de resumos do VII Congresso Nacional de Geologia, Vol II, 2006, págs.443-446.
 13. Gomes, M.E., Favas, P.: Mineralogical controls on mine drainage of the abandoned Ervedosa tin mine in north-eastern Portugal. *Appl. Geochem.* 21 (2006), págs.1322-1334.
 14. Montes, R., Gomes, M.E.P., Pereira, M.R.: Contaminação de solos por metais pesados na área envolvente da mina de Freixeda-Mirandela. *Programa e Resumos do I Congresso Ibérico da Ciência do Solo*, 2004, pág.91.
 15. Pereira, M.R., Almeida, C., Montes, R.: Arsenic and trace metals in groundwater of abandoned Au-Ag Freixeda Mine (Portugal NE). En: J. Loredó y F. Pendás (eds): *Proceedings of the 9th IMWA Congress*, Oviedo, España, 2005, págs.75-79.
 16. Pereira, M.R., Almeida, C., Montes R.: Natural attenuation of heavy metal contamination of superficial waters at Freixeda abandoned mine (Portugal NE). En: *Abstracts of 32nd International Geological Congress (CD-Rom)*, Florencia, 2004, págs.361.
 17. Pereira, M.R., Cordeiro, C.: Effects of Tin-Tungsten vein mineralization on groundwater geochemistry of Sá-Santa Valha-Sonim region of northeast Portugal. En: A. Chambel (ed): *Proceedings of the Second Workshop of the Iberian Working Group of the IAH Commission on Hardrock Hydrogeology*. AIH-GP. Portuguese Chapter of the International Association of Hydrogeologists. Évora, 2006, págs.123-134.
 18. Patinha, C. Ferreira da Silva, E., Cardoso Fonseca, E.: Mobilisation of arsenic at the Talhadas old mining area—Central Portugal. *J. Geochem. Exploration* 84 (2004), págs.167-180.
 19. Antunes, I.M.H.R., Neiva, A.M.R., Silva M.M.V.G.: The mineralized veins and the impact of old mine workings on the environment at Segura, central Portugal. *Chem. Geol.* 190 (2002), págs.417-431.
 20. Leca, X., Ribeiro, A., Oliveira, T., Brandão Silva, J., Albouy, P., Carvalho, P., Merino, H.: Cadre géologique des mineralisations de Neves Corvo, Baixo-Alentejo, Portugal. Litostratigraphie, Paleogeographie et Tectonique. *Mémoire du B.R.G.M.* 121 (1983), Bureau de Recherches Géologiques et Minière, Orléans.
 21. Gaspar, O.C.: Mineralogy and sulfide mineral chemistry of the Neves-Corvo ores, Portugal: insight into their genesis. *The Canadian Mineralogist* 40 (2002), págs.611-636.
 22. Batista M.J.: *Comportamento de elementos químicos no sistema rocha-solo-sedimento-planta na área mineira de Neves Corvo: Implicações Ambientais*. Tesis de Doctorado, Univ. Aveiro, Aveiro, 2003.
 23. Macalady, D.L.: Arsenic and other trace metals at abandoned mine sites in the Baixo Alentejo, Portugal. *Actas do, IV Congresso Ibérico de Geoquímica / XIII Semana de Geoquímica*. Coimbra, Portugal, 2003, págs.250-251.
 24. Carvalho, D., Barriga, F.J.A.S., Munhá, J.: The Iberian Pyrite Belt of Portugal and Spain: Examples of bimodal-siliciclastic systems. En: T. Barrie y Hannington M. (eds): *Volcanic-associated massive sulphide deposits: Processes and examples in modern and ancient settings*. *Reviews in Economic Geology* 8 (1997), GAC-MIDD-SE6 short course. Ottawa, 1997.
 25. Gómez, J.J., Lillo, J., Sahún, B.: Naturally occurring arsenic in groundwater and identification of the geochemical sources in the Duero Cenozoic Basin, Spain. *Environ. Geol.* 50 (2006), págs.1151-1170.
 26. García-Sánchez, A., Moyano, A., Mayorga, P.: High arsenic contents in groundwater of central Spain. *Environ. Geol.* 47 (2005), págs.847-854.
 27. CHD: Red de nitratos. 3^a Fase. *Campaña de muestreo y análisis mayo-junio 2003*, 2003, págs.1-25; <http://www.chduero.es/>.
 28. Schreiber, M.E., Gotkowitz, M.B., Simo, J.A., Freiberg, P.G.: Mechanism of arsenic release to ground water from naturally occurring sources, eastern Wisconsin. En: A.H. Welch y K.G. Stollenwerk (eds): *Arsenic in ground water*. Kluwer, Boston, EE.UU., 2003, págs 260-280.
 29. Smedley, P.L., Kinniburgh, D.G.: A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Appl. Geochem.* 17 (2002), págs.517-568.
 30. Loredó, J., Ordóñez, A., Gallego, J.R., Baldo, C., García-Iglesias, J.: Geochemical characterization of mercury mining spoil montons in the area of Mieres (Asturias, northern

- Spain). *J. Geochem. Exploration* 67 (1999), págs.377-390.
31. Loredó, J., Álvarez, R., Ordóñez, A.: Release of toxic metals and metalloids from Los Ruedos mercury mine (Asturias, Spain). *Sci. Total Environ.* 340 (2005), págs.247-260.
 32. Valente, I., Minski, M.J., Peterson, P.J.: Biogeochemical exploration for gold at a site in the Cordillera Cantabrica, Spain). *J. Geochem. Exploration* 26 (1986), págs.249-258.
 33. Alvarez, R., Ordóñez, A., Loredó, J.: Geochemical assessment of an arsenic mine adjacent to a water reservoir (León, Spain). *Environ. Geol.* 50 (2006), págs.873-884.
 34. Moyano, A., Mayorga, P., García-Sánchez, A.: Contaminación de arsénico en aguas subterráneas de Castilla-León. *Avances en Calidad Ambiental* 27 (2002), págs.451-455.
 35. García-Sánchez, A., Santaregina, I., Jiménez, O.: Arsenic environmental impact in mining areas (Salamanca, Spain). *Toxicol. Environ. Chem.* 53 (1996), págs.137-141.
 36. García, A., Alvarez-Ayuso, E.: Arsenic in soils and waters and its relation to geology and mining activities (Salamanca Province, Spain). *J. Geochem. Exploration* 80 (2003), págs.69-79.
 37. Hernández, M.E., Custodio, E.: Natural baseline quality of Madrid tertiary detrital aquifer groundwater (Spain); a basis for aquifer management. *Environ. Geol.* 46 (2004), págs.173-188.
 38. IGME: Mineralogía de arcillas. *Información complementaria al Mapa Geológico de España 1/50.000 Hoja de Madrid (559)*. Instituto Geológico y Minero de España, Madrid, España, 1989.
 39. Alonso Zarza, A.M., Calvo Sorando, J.P., García del Cura, M.A., Hoyos Gómez, M., Ordóñez Delgado, S., Pozo Rodríguez, M., Sanz Monetro, E.: Sistemas lacustres Miocenos de la Cuenca de Madrid. En: V Reunión del Grupo Español de Trabajo, Guía de Campo, Madrid, España, Editorial de la Universidad Complutense de Madrid, Madrid, España, 1989, págs.1-78.
 40. Hernández García, M.E., Fernández Ruiz, L.: Presencia de arsénico de origen natural en las aguas subterráneas del acuífero detrítico del Terciario de Madrid. *Boletín Geológico Minero* 113 (2002), págs.119-130.
 41. Hem, J.D.: Study and interpretation of the chemical characteristics of natural waters. *Water Supply Paper* 2554, US Geological Survey, Washington, 1989.
 42. Boyle, D.R., Turner, R.J.W., Hall, G.: Anomalous arsenic concentrations in groundwaters of an island community, Bowen Island, British Columbia. *Environ. Geochem. Health* 20 (1998), págs.199-212.
 43. Paul, B.K., De, S.: Arsenic poisoning in Bangladesh: a geographic analysis. *J. Amer. Water Resour. Assoc.* 36 (2000), págs.799-809.
 44. Anawar, H.M., García-Sánchez, A., Murciego, A., Buyolo T.: Exposure and bioavailability of arsenic in contaminated soils from La Parrilla mine, Spain. *Environ. Geol.* 50 (2006), págs.170-179.
 45. Ollas, M., Nieto, J.M., Sarmiento, A.M., Cerón, J.C., Cánovas, C.R.: Seasonal variations in a river affected by acid mine drainage: the Odiel river (South West Spain). *Sci. Total Environ.* 333 (2004), págs.267-281.
 46. Sánchez-España, J., López, E., Santofimia, E., Aduvire, O., Reyes, J., Baretino, D.: Acid mine drainage in the Iberian Pyrite Belt (Odiel river watershed, Huelva, SW Spain): Geochemistry, mineralogy and environmental implications. *Appl. Geochem.* 20 (2005), págs.1320-1356.
 47. Hudson-Edwards, K.A., Jamieson, H.E., Charnock, J.M., Macklin, M.G.: Arsenic speciation in waters and sediments of ephemeral floodplain pools, Río Agrio-Guadiamar, Aznalcóllar, Spain. *Chem. Geology* 219 (2005), págs.175-192.
 48. Foster, A.L., Brown, Jr., G.E., Tingle, T.N., Parks, G.A.: Quantitative arsenic speciation in mine tailings using X-ray absorption spectroscopy. *Amer. Mineralogist* 83 (1998), págs.553-568.
 49. Savage, K.S., Tingle, T.N., O'Day, P.A., Waychunas, G.A., Bird, D.K.: Arsenic speciation in pyrite and secondary weathering phases, Mothre Lode Gold District, Tuolumne County, California. *Appl. Geochem.* 15 (2000), págs.1219-1244.
 50. Navarro, M.C., Pérez-Sirvent, C., Martínez-Sánchez, M.J., Vidal, J., Marimón, J.: Lead, cadmium and arsenic bioavailability in the abandoned mine site of Cabezo Rajao (Murcia, Spain). *Chemosphere* 63 (2006), págs.484-489.
 51. Navas, A., Machín, J.: Spatial distribution of heavy metals and arsenic in soils of Aragón (northeast Spain): controlling factors and environmental implications. *Appl. Geochem.* 17 (2002), págs.961-973.
 52. Martínez-Lladó, X.: *Trace element distribution and mobility in top-soils of Catalunya*. Ph.D. Thesis, 2007.
 53. Martínez-Lladó, X., Vilà, M., Martí, M., Rovira, M., Domènech, J.A., De Pablo, J.: Trace element distribution in top-soils of Catalonia: Anthropogenic and geological influence. *Appl.*

- Geochem.* (enviado).
54. Salminen, R.: Geochemical Atlas of Europe. *FOREGS*, 2005.
 55. Ayora, C., Casas, J.M.: Strata-bound As-Au mineralization in Pre-Caradocian rocks from the Vallderibes, Eastern Pyrenees, Spain. *Mineralium Deposita* 21 (1986), págs.278-287.
 56. Ayora, C., Ribera, F., Cardellach, E.: The genesis of the arsenopyrite gold veins from the Vall de Ribes District, Eastern Pyrenees, Spain. *Economic Geology* 87 (1992), págs.1877-1896.
 57. Adriano, D.C.: *Trace elements in terrestrial environments. Biogeochemistry, bioavailability and risks of metals*. Springer, New York, 2001.
 58. Taylor, S.R., McLennan, S.M.: *The continental crust: Its composition and evolution*. Blackwell, Oxford, 1985.
 59. ACA (Agència Catalana de l'Aigua): *Internet site*: <http://mediambient.gencat.net/aca/ca/aiguamedia/subterrany/consulta.jsp> (visitado en 2006).
 60. Mata, E.: *Contaminants químics, estudi de dieta total a Catalunya*. Agència Catalana de Seguretat Alimentària. 1^{era} Edició, 2005.
 61. Wilkie, J.A., Hering, J.G.: Rapid oxidation of geothermal arsenic(III) in stream waters of the eastern Sierra Nevada. *Environ. Sci. Technol.* 32 (1998), págs.657-662.
 62. Webster, J.G.: The source of arsenic (and other elements) in the Marbel-Matingao river catchment, Mindanao, Philippines. *Geothermics* 17 (1999), págs.95-111.
 63. Nimick, D.A., Moore, J.N., Dalby, C.E., Savka, M.W.: The fate of geothermal arsenic in the Madison and Missouri rivers, Montana and Wyoming. *Water Resources Res.* 34-11 (1998), págs.3051-3067.
 64. Piqué, A., Canals, A., Grandia, F.: Geology and geochemistry of the Caldes de Malavella geothermal field (NE Spain): integrated data from present-day and past hydrothermal flow. Gordon Conference, New Hampshire, EE.UU., 2005.
 65. Schwenzer, S.P., Tommaseo, C.E., Kersten, M., Kimbauer, T.: Speciation and oxidation kinetics of arsenic in the thermal springs of Wiesbaden spa, Germany. *J. Anal. Chem.* 371 (2001), págs.927-933.
 66. Le Guern, C., Baranger, P., Crouzet, C., Bodéan, F., Conil, P.: Arsenic trapping by iron oxyhydroxides and carbonates at hydrothermal spring outlets. *Appl. Geochem.* 18 (2003), págs.1313-1323.
 67. Ballantyne, J., Moore, J.N.: Arsenic geochemistry in geothermal systems. *Geochim. Cosmochim. Acta* 52 (1988), págs.475-483.
 68. Riedel, F.N., Eikmann, T.: Natural occurrence of arsenic and its compounds in soils and rocks. *Wissensch. Umwelt* 3-4 (1986), págs.108-117.
 69. Kim, M.-J., Nriagu, J., Haack, S.: Carbonate ions and arsenic dissolution by groundwater. *Environ. Sci. Technol.* 34 (2000), págs.3094-3100.
 70. Neuberger, C.S., Helz, G.R.: Arsenic (III) carbonate complexing. *Appl. Geochem.* 20 (2005), págs.1218-1225.
 71. De Vos, W., Tarvainen, T., Salminen, R., Reeder, S., De Vivo, B., Demetriades, A., Pirc, S., Batista, M.J., Marsina, K., Ottesen, R.-T., O'Connor, P.J., Bidovec, M., Lima, A., Siewers, U., Smith, B., Taylor, H., Shaw, R., Salpeteur, I., Gregorauskiene, V., Halamic, J., Slaninka, I., Lax, K., Gravesen, P., Birke, M., Breward, N., Ander, E.L., Jordan, G., Duris, M., Klein, P., Locutura, J., Bel-lan, A., Pasieczna, A., Lis, J., Mazreku, A., Gilucis, A., Heitzmann, P., Klaver, G., Petersell, V.: *Geochemical Atlas of Europe. Part 2 - Interpretation of Geochemical Maps, Additional Tables, Figures, Maps, and Related Publications*. <http://www.gtk.fi/publ/foregsatlas/>, 2006.
 72. Geologian tutkimuskeskus: Geochemical Atlas of Europe. *Internet site*: <http://www.gtk.fi/publ/foregsatlas/> (visitado en 2007).