

Incidencia ambiental de las actividades mineras en la zona del Priorat (Tarragona).

Environmental effects of mining activities at the abandoned Priorat mining district (Tarragona).

A. Navarro¹, G. Arnó², V. Camps², M. Colomer², I. Herms², J. Cirés²

1 Dep. Mecánica de Fluidos, ETSEIAT, Universidad Politécnica de Cataluña, 08222 Terrassa. navarro@mf.upc.edu

2 Institut Cartogràfic i Geològic de Catalunya (ICGC). Parc de Montjuic s/n, 08038 Barcelona

Resumen: En el distrito minero abandonado del Priorat han sido explotados depósitos filonianos polimetálicos asociados con intrusiones graníticas y metasedimentos. El vertido de residuos mineros y el drenaje de las minas ha contribuido, a pesar de las condiciones de pH neutro, a la movilización de algunos metales hacia las aguas superficiales, subterráneas y los suelos. Los residuos mineros contienen elevadas cantidades de Cu, Pb, Zn, As, Sb, Ba, por encima de los niveles regulados en Cataluña para suelos de uso industrial. Los drenajes de las minas y las aguas subterráneas muestran, por lo general, un pH neutro a causa de la disolución de carbonatos y silicatos, así como altas concentraciones de sulfatos, Fe, Mn, As, Pb y Zn. La modelización geoquímica ha mostrado que los carbonatos pueden controlar la solubilidad de Ca y Mg y el pH, mientras que la sanidina no es estable en estas aguas y es probable que se disuelva. La presencia de plomo en los drenajes mineros y las aguas subterráneas, en concentraciones relativamente bajas, a pesar de la estabilidad del PbCO_3^0 y la abundancia de galena en los depósitos minerales, puede deberse a la formación de anglesita sobre la galena, lo que bloquearía el proceso de meteorización del sulfuro.

Palabras clave: residuos mineros, drenajes, aguas subterráneas, metales.

Abstract: In the abandoned Priorat mining district have been exploited polymetallic vein deposits associated with granite intrusions and metasediments. The dumping of mine wastes and the spill of mine drainage contributed, in spite of neutral pH conditions, to the metal mobilization to surface water, groundwater and soils. Mine wastes contained high amounts of Cu, Pb, Zn, As, Ba and Sb, above the regulated levels in Catalonia for soils of industrial use. Mine water from mine shafts and groundwater, generally, had neutral pH from carbonate and silicate dissolution, and showed high concentrations of sulphate, Fe, Mn, As, Pb and Zn. Geochemical modeling showed that carbonates may control the solubility of Ca and Mg and pH, while sanidine is not stable in these waters and likely dissolve. The presence of lead in mine water and groundwater at relatively low concentrations, despite PbCO_3^0 stability and the presence of Galena on vein deposits, may be due to the formation of Anglesite on Galena, which would block the process of weathering of the sulphide.

Key words: mine wastes, mine water, groundwater, metals.

INTRODUCCIÓN. MARCO GEOLÓGICO

Los problemas geoambientales a causa de actividades mineras han sido objeto de estudio en numerosos lugares del mundo. (Dold y Fontboté, 2001; Lothmoser, 2003; Navarro y Cardellach, 2009). El tipo de elementos potencialmente contaminantes así como su concentración en el medio depende de las concentraciones de los mismos en mineralización y encajante y de la naturaleza de cada depósito mineral (Seal y Foley, 2002), siendo frecuentes As, Fe, Cu, Zn, Cd, Co, Ni, Pb, Hg, Tl, Se, Te y Sb. En cualquier caso, la posible contaminación del suelo y las aguas (superficiales y aguas subterráneas) por la generación de efluentes más o menos ácidos, suele ser la afección más importante en el entorno de antiguas zonas mineras. En estos casos, la movilización de los metales

depende, también, de la geoquímica de las mineralizaciones, la de la roca encajante y de la alteración supergénica de los depósitos y por otro, de los métodos de concentración, las características de residuos, los procesos metalúrgicos utilizados, la climatología y los parámetros hidráulicos del terreno (zona no saturada y zona saturada).

La antigua zona minera del Priorat (Fig. 1) se sitúa al SE de Tarragona y forma parte de las Cordilleras Costeras Catalana (CCR), estando localizados los principales depósitos minerales explotados en los materiales paleozoicos. Dichos materiales comprenden series detríticas de edad Carbonífera y Pre-Carbonífera, así como granitoides post-tectónicos de composición calco-alcalina y diques graníticos de textura porfídica. Las principales mineralizaciones explotadas en el sector Bellmunt-El Molar fueron filones de baja

temperatura con un gran desarrollo vertical (500 m) y emplazados exclusivamente en el zócalo hercínico. Las minas más importantes (Eugenia, Regia y Mineralogía) están asociadas a los diques graníticos o a los metasedimentos (Eugenia), presentando una mineralogía relativamente simple y compuesta por galena, calcopirita, esfalerita y cantidades menores de millerita, cerusita y pirita. La ganga es de carácter carbonatado y está compuesta por dolomita, calcita y ankerita. La actividad minera cesó en 1993, habiéndose generado en las proximidades de las minas principales una importante cantidad de residuos mineros que pueden estar comprendidos entre 1 y 2 Mt.

MATERIALES Y MÉTODOS

Las muestras procedentes de los filones y escombreras han sido previamente secadas para extraer su humedad, y trituradas hasta obtener un tamaño de partícula adecuado. Se cuarteó cada muestra y se tomó una parte para luego enviarla a analizar por INAA e ICP a ACTLABS (Ontario, Canadá). Los análisis químicos se realizaron por los métodos de activación neutrónica (INAA) y espectrometría de emisión atómica con plasma acoplado por inducción (ICP-OES o ICP-AES) mediante digestión ácida de las muestras, en ACTLABS (Ontario, Canadá).

Los puntos de agua muestreados son en su mayoría drenajes mineros y captaciones de uso agrícola, habiéndose tomado en cada punto dos muestras de agua. En la primera y después de acidificarla a pH=2, se determinaron mediante ICP-AES e ICP-MS: K, Ca, Mg, Fe, Ba, Li, Sr, Ni, Cr, Na, P, S, Si, Al, Pb, Zn, Ti, Sn, V, U, Cu, Mn, Cd, Mo, Co, Be, Au, Bi, Ag, Ga, Ge, Y, Zr, Ru, Pd, In, Te, Cs, Pt, Sb, Hg, As y Se. Al mismo tiempo y a partir de una segunda muestra, no acidificada, se analizaron mediante cromatografía iónica los aniones fundamentales, midiéndose pH, Eh Temperatura y conductividad eléctrica (EC) en el campo. Los análisis químicos de aguas y lixiviados se llevaron a cabo en el laboratorio ambiental de Mina d'Aigües de Terrassa y Actlabs (Ontario, Canadá).

RESIDUOS MINEROS

La composición geoquímica de los residuos indica unos contenidos mayoritarios congruentes con la litología en la que se encajan las mineralizaciones, destacando únicamente los contenidos en sílice del material de mina Regia y Mineralogía. Ello se debe a que se trata de mineralizaciones encajadas en los pórfidos. En relación con los metales y metaloides destacan los altos contenidos en Cu (30-340 ppm), Pb (7830 a >10000 ppm) y Zn (360 a >10000 ppm), principales metales de las mineralizaciones, que junto al As (14-98 ppm) y Sb (3.5-161 ppm) presentan valores por encima de los niveles NGR de la Generalitat de Catalunya. Resulta destacable el caso del

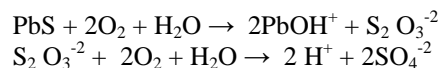
Pb que presenta valores superiores al 1% en los residuos y en el concentrado gravimétrico de la mina Mineralogía. De hecho en todas estas muestras, excepto la perteneciente a la mina Eugenia, se podía observar a simple vista la presencia de galena. También el Ba (992-14610 ppm) supera el valor máximo de 500 ppm en todas las muestras, a causa de la presencia abundante de baritina en algunas mineralizaciones. Los datos de los distintos ensayos de lixiviación muestran una cierta similitud entre los resultados pertenecientes a la mina Regia y los de la mina Mineralogía, posiblemente a causa de la semejanza de las menas tratadas. Los datos obtenidos se han comparado con los límites para los ensayos de lixiviación por percolación en residuos admisibles en vertederos para residuos inertes (Decisión 2033-33-CE). Los resultados, tanto para los componentes mayoritarios de los lixiviados como para metales y metaloides, indican que en ningún caso se superan las máximas concentraciones establecidas para los ensayos de lixiviación, que son los más parecidos a los realizados. Únicamente, y para el caso del Pb lixiviado a partir de los residuos de la mina Eugenia, se alcanzan concentraciones cercanas al nivel de referencia considerado (150 µg/L), probablemente por la presencia de hidróxidos de Pb solubles en la escombrera, y que han sido detectados en el estudio mineralógico.

HIDROGEOQUÍMICA

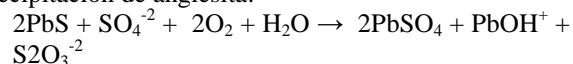
Los datos correspondientes a los drenajes, aguas subterráneas y superficiales muestreados indican una gran homogeneidad hidroquímica, perteneciendo la mayor parte de las muestras a la facies bicarbonatada cálcica (Tabla 1). En la figura 2 puede verse el incremento de la conductividad eléctrica en función del contenido en sulfatos desde el agua de recarga y que lleva hacia las muestras más ricas en sulfatos y salinidad como son las muestras de la Mina Eugenia (P-002) y el drenaje de la Mina Regia Antigua (D-004). El incremento de la mineralización parece producido por la interacción agua-roca, que incluye la oxidación de los sulfuros (principalmente galena) la disolución de los productos de la oxidación y la posterior neutralización producida por los carbonatos y los aluminosilicatos. Los elevados contenidos en sulfatos proceden, fundamentalmente, de la oxidación de los sulfuros, aunque no se debe descartar la disolución de evaporitas en muestras cercanas a los afloramientos triásicos. La existencia de pirita favorece, por tanto, la creación de ambientes ácidos y facilita la oxidación de otros sulfuros del tipo "MS" (esfalerita, galena, etc.) que por sí mismos no generan cantidades importantes de ácido. Así, en el caso de la galena tenemos:

$$\text{PbS} + 8\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 8\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + \text{Pb}^{2+} + 8\text{Fe}^{2+}$$

En el caso de que la pirita sea escasa, como en la zona estudiada, la meteorización de la galena se produce por la acción del O₂ atmosférico en dos etapas:



Además, en presencia abundante de sulfatos, como sucede en las aguas analizadas, se puede producir la precipitación de anglesita:



Por tanto, buena parte de este Pb^{2+} que se incorpora al medio podría precipitar rápidamente como sulfato de plomo (anglesita) o carbonato de Pb (cerusita) en función de las condiciones de pH. Además, en la zona de estudio, dada la abundancia de dolomita y ankerita, los procesos de neutralización también vendrán condicionados por las reacciones de disolución de dichos minerales.

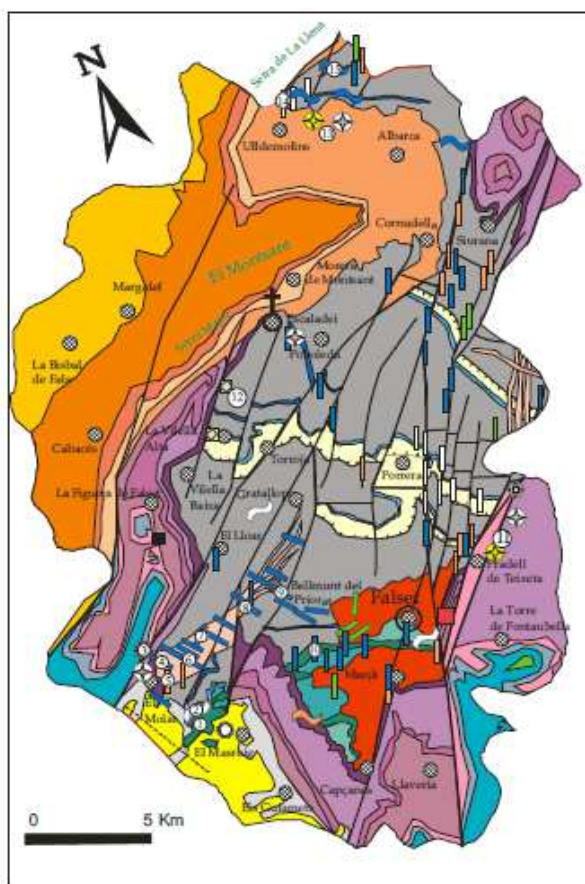


FIGURA 1. Mapa Geológico sintético de la zona estudiada (Melgarejo, 2015)

Para estudiar la distribución espacial de los principales metales presentes en las aguas subterráneas y drenajes mineros se han realizados diversos mapas de isocontenido en relación con los siguientes metales y metaloides: As, Sb, Mn, Fe, Zn, Pb, Cu, Hg, Ag, Sr, Ba y Cd. En relación con el As la mayor parte de muestras registran valores bajos y por debajo de los valores límite de potabilidad (10 $\mu\text{g/L}$, Tabla 1). En relación con el Sb la situación es similar, puesto que los valores detectados son muy bajos y únicamente se alcanza el

límite máximo admisible para las aguas potables en la muestra P-004, perteneciente a un pozo minero. En el caso del Mn las mayores concentraciones se alcanzan en los pozos P-003, P-005 y P-010, donde se han detectado condiciones reductoras que explicarían las elevadas cantidades de Mn disuelto. En el caso del Fe, las mayores concentraciones se detectan en los pozos con condiciones reductoras (P-003 y P-005), aunque también existe un número elevado de pozos con valores por encima de la potabilidad. Su origen debe asociarse, mayoritariamente, a la meteorización de los sulfuros de Fe. El Zn aparece en mayor concentración en los drenajes y pozos afectados por la actividad minera. El Pb aparece en concentraciones por encima de la potabilidad (10 $\mu\text{g/L}$) en numerosos puntos (Tabla 1). En cualquier caso, las concentraciones detectadas no son excesivamente elevadas y se parecen a las encontradas en áreas mineras similares como Linares-La Carolina (Hidalgo et al., 2010)

MODELIZACIÓN

La especiación química de los metales en solución y los índices de saturación de distintas fases minerales se han calculado mediante el programa PHREEQC (Parkhurst y Appelo 1999). En relación con el Fe, en todas las muestras, salvo en los drenajes D-001 y D-002, la especie más abundante es $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ y $\text{Fe}(\text{OH})_3$, es decir especies asociadas a Fe^{3+} . En cuanto al Pb, la especie más abundante en todas las muestras es PbCO_3^0 . En relación con el Zn, las especies más abundantes son ZnCO_3^0 (muestras D-001, D-003, D-004 y P-015) y la especie Zn^{2+} (muestras P-002, P-004, P-005, P-014 y S-003). Por lo general, las aguas presentan sobresaturación con respecto a la calcita y dolomita en todas las muestras, exceptuando P-003, aunque los valores están próximos a 0, lo que indicaría que dichas fases minerales controlan la solubilidad de Ca y Mg, así como el pH. En el caso de la anglesita y cerusita las aguas presentan subsaturación en casi todas las muestras estudiadas, tanto en las aguas subterráneas como en los drenajes, por lo que no parece probable que controlen los contenidos de Pb disuelto. En relación con los silicatos, las aguas están saturadas respecto a la sanidina, excepto la muestra P-002, presentando valores próximos a 0 y que indicarían que dicha fase mineral controla la disolución de algunos iones mayoritarios y del Al, aunque éste último tiene tendencia a precipitar, ya que las muestras presentan sobresaturación respecto a la gibbsita.

CONCLUSIONES

El vertido incontrolado de residuos mineros y el drenaje de la minas ha contribuido, a pesar de las condiciones de pH neutro, a la movilización de algunos metales. Así, los drenajes de las minas y las aguas subterráneas muestran altas concentraciones de sulfatos, Fe, Mn, As, Pb y Zn. Por otro lado, los residuos mineros contienen elevadas cantidades de Cu, Pb, Zn, As, Sb, Ba, por encima de los niveles regulados

en Cataluña para suelos de uso industrial. El Pb es el metal de mayor interés y se presenta en las aguas en bajas concentraciones a pesar de la estabilidad del $PbCO_3^0$ y de la gran cantidad de galena en el medio. Ello puede deberse a la formación de anglesita sobre las partículas de galena, lo que bloquearía el proceso de meteorización de dicho sulfuro. También la posible formación de cerusita sobre las partículas de galena impediría la posterior oxidación del sulfuro y la consiguiente movilización del Pb.

REFERENCIAS

- Dold, B. y Fontboté, L.I. (2001): Element cycling and secondary mineralogy in porphyry copper tailings as a function of climate, primary mineralogy and mineral processing. *Journal of Geochemical Exploration*, 74: 3-55.
- Hidalgo, M.C., Rey, J., Benavente, J. y Martínez, J. (2010): Hydrogeochemistry of abandoned Pb sulphide mines: the mining district of La Carolina (southern Spain). *Environmental Earth Sciences*, 61: 37-46.
- Lottermoser, B. (2003): *Mine Wastes*. Springer, Berlín, 277 p.
- Melgarejo, J.C. (2015): *Memòria tècnica sobre la geologia, depòsits minerals i aprofitaments miners a la zona minera de Bellmunt-El Molar*. ICGC.CG-0002/15.
- Navarro, A. y Cardellach, E. (2009): Mobilization of Ag, Heavy metals and Eu from the waste deposit of

Las Herrerías mine (Almería, SE Spain). *Environmental Geology*, 56: 1389-1404.

Parkhurst, D.L. y Appelo, C.A.J. (1999): *User's Guide to PHREEQC (version 2)-a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations*. U.S. Geological Survey, Water-Resources Investigations Report 99-4259.

Seal, R.R. y Foley, N.K. (2002): *Progress on Geoenvironmental Models for Selected Mineral Deposit Types*. U.S. Geological Survey Open-File Report 02-195, 213 p.

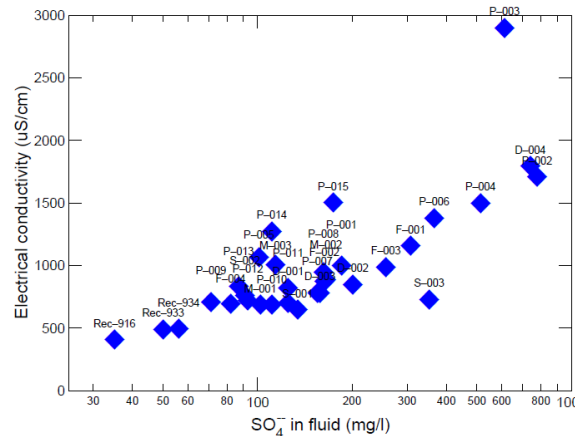


FIGURA 2. Relación entre sulfatos y conductividad eléctrica en las aguas.

M	D-001	D-002	D-003	P-001	P-002	P-003	D-004	P-004	P-005	P-006	P-007	P-008	P-009	P-010	P-011	P-012	P-013
Ca	112	73	103	125	183	211	185	125	134	133	116	121	113	102	136	90	106
Mg	21	57	44	45	134	186	144	51	47	65	33	41	18	22	18	23	24
Na	23	18	18	38	59	246	46	139	38	86	8.5	28	17	19	22	24	21
K	0.7	3.1	1.3	3.5	7.6	20	6.6	3.4	1.7	3.4	1	1.9	3.7	2.7	1.2	1.5	2.2
Cl	25	19	21	63	34	119	26	70	28	65	14	36	24	19	36	20	30
SO ₄	125	201	158	185	776	611	739	513	101	365	155	162	71	111	125	93	87
pH	7.9	8.4	7.8	7.5	7.6	6.3	8.1	7.6	7.3	7.4	7.4	7.5	7.5	7.7	7.1	8.1	7.4
Fe	0.15	0.05	0.13	0.13	0.27	0.41	0.31	0.16	3.2	0.24	0.17	0.17	0.18	0.21	0.19	0.11	0.15
Cu	3.2	10.2	21.7	1	3.1	28	5.4	6	2.3	2.1	5.7	1	15	2.6	3.7	5.8	5.8
As	1.2	8.2	79.6	2.5	1.5	1	0.7	3	0.15	0.9	0.15	0.7	27	0.15	1.6	1	6.9
Pb	35	11	9	0.05	1.8	27	1.7	13	0.05	0.05	0.05	0.05	0.65	0.05	33	0.25	1.1
Zn	2.5	2.5	2.5	2.5	598	653	532	1030	32	179	445	21	35	2.5	7.5	2.5	263

TABLA 1. Principales datos hidroquímicos de los drenajes mineros (D) y pozos muestreados (P) Datos en mg/L excepto Cu, As, Pb y Zn ($\mu\text{g/L}$). (*): mg/L