

Estimación del fondo geoquímico en suelos y sedimentos en el antiguo distrito minero del Priorat (Tarragona).

Determination of the geochemical background in soils and sediments at the abandoned Priorat mining district (Tarragona).

A. Navarro¹, I. Herms², J. Cirés², G. Arnó², J. Martínez³

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

3 GEOMAR Ingeniería del Terreny, SLP, C. València, 1, 08015 Barcelona

Resumen: En el distrito minero abandonado del Priorat, las actividades mineras y metalúrgicas han contribuido a la aparición de anomalías en suelos y sedimentos que muestran concentraciones significativas de As, Ba, Co, Cu, Ni, Pb, Sb, V y Zn. Con el fin de estimar los valores de fondo geoquímicos, 95 muestras de suelo y 28 muestras de sedimentos fueron tomadas en un área de 64 km², aproximadamente. Para la estimación de los valores de fondo se aplicaron dos técnicas estadísticas. En primer lugar, se utilizó la técnica “2σ iterativa” y a continuación la función de distribución, dando como resultado las siguientes concentraciones de fondo para los suelos: As (2.6-19.4 mg·kg⁻¹), Ba (31.9-936.1 mg·kg⁻¹), Co (1.0-26.9 mg·kg⁻¹), Cu (6.4-73.6 mg·kg⁻¹), Ni (7.9-60.7 mg·kg⁻¹), Pb (9.0-99.1 mg·kg⁻¹), Sb (0.1-2.3 mg·kg⁻¹), V (17.4-128.6 mg·kg⁻¹) y Zn (30.0-225.6 mg·kg⁻¹). Los umbrales de anomalía obtenidos para suelos estaban por encima de los niveles regulados en Cataluña para suelos (valores NGR) para Ba (500 mg·kg⁻¹), Co (25 mg·kg⁻¹), Ni (45 mg·kg⁻¹), Pb (60 mg·kg⁻¹) y Zn (170 mg·kg⁻¹). Los mapas de isocontenido de los metales en el suelo han mostrado varias áreas anómalas relacionadas con las principales zonas mineras antiguas (minas Eugenia, Regia y Renania). En los sedimentos los umbrales de anomalía para As (30 mg·kg⁻¹), Cu (69.2 mg·kg⁻¹), Ni (44.3 mg·kg⁻¹), Pb (233.5 mg·kg⁻¹) and Zn (292.7 mg·kg⁻¹) están por encima de los valores de referencia para sedimentos de puntos definidos por la EPA.

Palabras clave: suelo, sedimentos, metales, fondo.

Abstract: In the abandoned Priorat mining district, the mining and metallurgic activities produced soil and sediment anomalies associated with significant concentrations of As, Ba, Co, Cu, Ni, Pb, Sb, V and Zn. In order to estimate geochemical background values, 95 soil and 28 sediment samples were taken in an area of 64 km², approximately. For the estimation of geochemical background values direct geochemical methods and two statistical techniques were applied. The “iterative 2σ” technique and calculated distribution function were used, resulting background concentrations range for soils as follows: As (2.6-19.4 mg·kg⁻¹), Ba (31.9-936.1 mg·kg⁻¹), Co (1.0-26.9 mg·kg⁻¹), Cu (6.4-73.6 mg·kg⁻¹), Ni (7.9-60.7 mg·kg⁻¹), Pb (9.0-99.1 mg·kg⁻¹), Sb (0.1-2.3 mg·kg⁻¹), V (17.4-128.6 mg·kg⁻¹) and Zn (30.0-225.6 mg·kg⁻¹). The thresholds obtained for soils were above the regulated levels in Catalonia for soils (NGR values) for Ba (500 mg·kg⁻¹), Co (25 mg·kg⁻¹), Ni (45 mg·kg⁻¹), Pb (60 mg·kg⁻¹) and Zn (170 mg·kg⁻¹). Isoconcentration maps of main metals in the soil showed extended anomalous areas related with the main old mining areas (Eugenia, Regia and Renania mines). In the sediments thresholds values of As (30 mg·kg⁻¹), Cu (69.2 mg·kg⁻¹), Ni (44.3 mg·kg⁻¹), Pb (233.5 mg·kg⁻¹) and Zn (292.7 mg·kg⁻¹) were above the freshwater sediment screening benchmarks values defined by U.S. EPA.

Key words: soil, sediment, metals, background.

MARCO GEOLÓGICO. MATERIALES Y MÉTODOS

La antigua zona minera del Priorat 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.

Las muestras de suelos y sedimentos 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).

El tratamiento estadístico se ha centrado en los metales y metaloides comprendidos en la lista de “Niveles Genéricos de Referencia de los elementos traza en los suelos de Cataluña para la protección de la salud humana” (NGR), a excepción de Be, Mo y Tl, ya que presentan valores muy bajos y próximos a los límites de detección. Tampoco se han tenido en cuenta el Cd y Se, al no haberse determinado en los análisis. Los elementos que han sido objeto del estudio estadístico son los siguientes: Sb, As, Ba, Co, Cu, Cr, Sn, Hg, Ni, Pb, V y Zn. En la definición de fondos y anomalías se han tenido en cuenta los criterios generales recomendados para la determinación de anomalías geoquímicas (Hawkes y Webb, 1962), considerando que el fondo o “background” es un rango ($\text{media} \pm 2 \text{ sdev}$) y no un valor puntual. Por todo ello se ha elaborado una sistemática basada en Reimann et al. (2005) y complementada con los métodos automáticos de estimación de fondos y anomalías de Nakic et al. (2007), basados en la llamada técnica iterativa $2\text{-}\sigma$ y en la función de distribución calculada (FDC). Éstos últimos son los que se han empleado para cuantificar los rangos asociados al “fondo” y los umbrales de anomalía.

En líneas generales la metodología empleada ha sido la siguiente:

- 1) Inspección de las distintas funciones empíricas acumuladas de distribución de probabilidad mediante el programa Minitab. Evaluación de la distribución (polimodal o no).
- 2) Cálculo del coeficiente de variación, que es una buena medida de la “no-normalidad” de los datos.
- 3) Cálculo de la media y desviación standard (2σ) de la distribución que se ajustaba mejor a los datos.
- 4) Cálculo de fondo y umbral de anomalía mediante el método iterativo 2σ y evaluación del test de Lilliefors (Davis, 2004).

- 5) Cálculo de fondo y umbral de anomalía mediante el método de cálculo automático de la función de distribución y evaluación del test de Lilliefors (Davis, 2004).

RESULTADOS

En relación con los suelos únicamente se superan los valores NGR para V, Co, Ni, Cu, Zn, As, Ba y Pb. Así, el Hg aunque presenta valores significativos y que alcanzan las 54 ppb, se trata de concentraciones muy alejadas del máximo en suelos de carácter agrícola (NGR) y que está en 2000 ppb. También los valores detectados se sitúan lejos del valor medio en suelos y que se encuentra en 70 ppb (Kabata-Pendias y Mukherjee, 2007). En relación con el V los valores detectados se sitúan entre 24 y 170 ppm, con un valor medio de 80.1 ppm (Tabla 1), superándose en varias muestras el valor máximo para suelos de uso agrícola estimado en 135 ppm.

Cu y Zn muestran valores elevados, con concentraciones medias de 43.1 y 180.6 ppm, respectivamente, siendo la concentración media del Zn superior al valor NGR. Presentan también valores por encima de los contenidos medios en suelos: 20 y 64 ppm, respectivamente, siendo dos metales claramente asociados con la actividad minera o la existencia de mineralizaciones metálicas. El As también presenta concentraciones elevadas y comprendidas entre 5 y 114 ppm, con un valor medio de 13.6 ppm (Tabla 1), superando numerosas muestras el límite de 30 ppm (NGR). Dichos contenidos medios superan, también, los valores medios en suelos estimados en 5 ppm y su abundancia debe atribuirse a la contaminación minera y/o existencia de mineralizaciones. Sn y Sb muestran concentraciones medias moderadas y comprendidas entre 1-15 ppm y 0.3-4.6 ppm, respectivamente, con valores medios de 2.9 ppm para el Sn y 1.3 ppm para el Sb, algo superiores a los contenidos medios en suelos. Ba y Pb son los elementos que muestran unas concentraciones más elevadas con valores medios que alcanzan las 604 y 145.5 ppm, muy por encima de los valores NGR, estimados en 500 y 60 ppm, respectivamente. Así el Ba llega a alcanzar valores de 8926 ppm y el Pb de 2430 ppm, muy por encima de los valores medios en suelos: 363 y 25 ppm (Tabla 1), respectivamente, y que se relacionan claramente con la actividad minera y la existencia de mineralizaciones filonianas ricas en galena y repartidas por todo el territorio estudiado. En el caso de los sedimentos, el Hg muestra valores comprendidos entre 5 y 215 ppb, con una concentración media de 33.4 ppb inferior a la detectada en suelos y muy por debajo del valor NGR, aunque una muestra superaría el valor límite para sedimentos contemplado en la legislación norteamericana (FSSB) y estimado en 180 ppb. Cu y Zn muestran valores medios elevados (48.2 y 168.6 ppm, respectivamente), por encima del límite FSSB, superándose también el límite NGR en numerosas

muestras. Como en el caso de los suelos, son indicadores de la contaminación minera y/o existencia de mineralizaciones. El As presenta concentraciones comprendidas entre 5 y 63 ppm con un valor medio de 17.0 ppm, que supera el límite FSSB. También se supera el valor máximo para suelos agrícolas (NGR) en dos muestras. Sn y Sb presentan valores medios bajos (3.8 y 1.4 ppm, respectivamente) y valores máximos por debajo de los límites NGR y FSSB. Por el contrario Ba y Pb muestran valores medios muy altos: 624 y 597, respectivamente y que superan a los obtenidos en los suelos. Los valores de Ba y Pb también superan en numerosas muestras los valores NGR (500 y 60 ppm, respectivamente) y el valor máximo recomendado para el Pb en sedimentos (FSSB) estimado en 35.8 ppm.

FONDOS Y ANOMALÍAS EN SUELOS

La distribución de As en los suelos muestreados indica la presencia de cuatro zonas anómalas en donde se superan las 19.4 ppm, que constituyen el umbral de anomalía (Fig. 1) Todas ellas se sitúan, aproximadamente, sobre los materiales metasedimentarios carboníferos y anteriores. Las dos mayores se ubican en la zona comprendida entre la mina Bertha y la mina San José y en el área situada entre la mina Renania (mina alemana) y mina Argentífera (mina Balcoll). En el primer caso el epicentro donde se alcanzan 114 ppm de As no parece asociado a ninguna mina conocida, por lo que no es descartable que se esté relacionado con alguna mineralización.

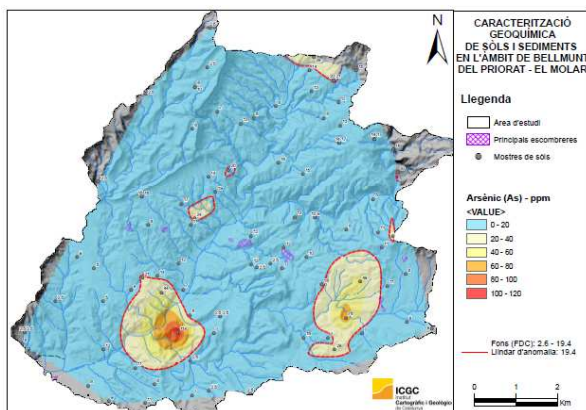


FIGURA 1. Mapa de isocontenido de As en suelos.

En el otro caso, la zona anómala se sitúa sobre un antiguo campo filoniano explotado en la Edad Media y durante los siglos XIX-XX, por lo que la anomalía podría estar asociada a residuos enterrados y/o mineralizaciones ocultas. En cualquier caso, las zonas donde se superan las 30 ppm (nivel máximo NGR) no son muy extensas y están dentro de las zonas anómalas descritas. La distribución de Ba en los suelos muestreados indica la presencia de tres zonas anómalas en donde se superan las 936.1 ppm, que constituyen el umbral de anomalía. Dos de ellas se sitúan sobre los

materiales metasedimentarios y la mayor, donde se alcanzan las 8926 ppm, se ubica a caballo de los afloramientos carboníferos y de la cobertera secundaria. Las zonas anómalas ubicadas en los metasedimentos casi coinciden con las dos mayores definidas para el As, destacando la situada entre las minas Renania y Argentífera, lo que parece indicar la existencia de mineralizaciones y/o residuos ocultos en esa área. La distribución de Cu en los suelos muestreados indica la presencia de cinco zonas anómalas en donde se superan las 73.6 ppm, que constituyen el umbral de anomalía. Todas ellas, salvo una, se sitúan, aproximadamente, sobre los materiales metasedimentarios carboníferos y anteriores. Resulta destacable, al igual que sucedía con As y Ba, que no existe una relación clara entre las escombreras de mayor tamaño (minas Eugenia, Regia y Mineralogía) y las anomalías de Cu en los suelos. La mayor anomalía en los suelos se sitúa en la zona comprendida entre las minas Renania y Argentífera, donde se superan las 130 ppm y lo que confiere a esa zona un particular interés geoquímico, dada la inexistencia de grandes escombreras visibles. El Pb presenta una amplia zona anómala que cubre buena parte de la zona de estudio (Fig. 2) y donde se detectan valores superiores a las 99.1 ppm, que constituye el umbral de anomalía calculado. Dado que dicho umbral está muy por encima del nivel NGR (60 ppm), la zona estudiada se encuentra claramente afectada por niveles altos de Pb, aunque también hay que tener en cuenta que los valores de fondo son relativamente altos, así la mediana en los suelos es de 57 ppm (Tabla 1), valor casi coincidente con el nivel NGR.

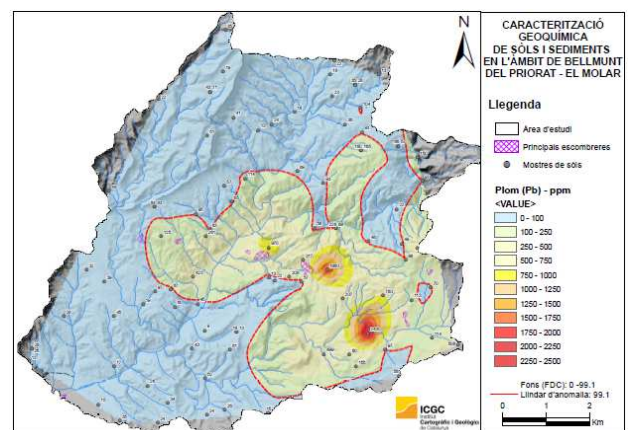


FIGURA 2. Mapa de isocontenido de Pb en suelos.

Dentro de la gran zona anómala definida en la zona de estudio (Fig. 2), los valores más altos se sitúan cerca de las escombreras de las minas Eugenia y Regia, lo que podría indicar una posible influencia de los residuos en la contaminación de los suelos. Sin embargo, la mayor anomalía (2430 ppm) se sitúa en las proximidades de la mina Argentífera, lo que podría indicar la existencia de una mineralización en profundidad. La distribución de Sb en los suelos muestreados indica la presencia de tres zonas anómalas

en donde se superan las 2.3 ppm, que constituyen el umbral de anomalía. Todas ellas se sitúan en la parte central de la zona de estudio y sobre los materiales metasedimentarios carboníferos y anteriores. El Zn en los suelos presenta tres grandes anomalías ubicadas en los materiales metasedimentarios. En las zonas anómalas se detectan valores superiores a las 225.6 ppm, que constituye el umbral de anomalía calculado. Dado que dicho umbral está por encima del nivel NGR (170 ppm), la zona estudiada se encuentra claramente afectada por niveles altos de Zn, aunque también hay que tener en cuenta que los valores de fondo son relativamente elevados, así la mediana en los suelos es de 110 ppm (Tabla 1). La distribución de Hg en los suelos muestra unas zonas anómalas completamente distintas a las observadas con el resto de metales. En cualquier caso, los niveles detectados son bastante bajos y están muy lejos del nivel NGR (2000 ppb).

CONCLUSIONES

En el antiguo distrito minero del Priorat, las actividades mineras y metalúrgicas han contribuido a la aparición de anomalías en suelos y sedimentos habiéndose determinado las siguientes concentraciones de fondo para los suelos: As (2.6-19.4 mg·kg⁻¹), Ba (31.9-936.1 mg·kg⁻¹), Co (1.0-26.9 mg·kg⁻¹), Cu (6.4-73.6 mg·kg⁻¹), Ni (7.9-60.7 mg·kg⁻¹), Pb (9.0-99.1

mg·kg⁻¹), Sb (0.1-2.3 mg·kg⁻¹), V (17.4-128.6 mg·kg⁻¹) y Zn (30.0-225.6 mg·kg⁻¹). Los umbrales de anomalía obtenidos se sitúan por encima de los niveles regulados en Cataluña para suelos contaminados (valores NGR) para Ba (500 mg·kg⁻¹), Co (25 mg·kg⁻¹), Ni (45 mg·kg⁻¹), Pb (60 mg·kg⁻¹) y Zn (170 mg·kg⁻¹).

REFERENCIAS

- Davis, J.C. (2004): *Statistics and data analysis in Geology*. John Wiley & Sons, 3ª Ed., New York, 638 p.
- Hawkes, H.E. y Webb, J.S. (1962): *Geochemistry in Mineral Exploration*. Harper & Row Publ., New York, 415 p.
- Kabatia-Pendias, A., Mukherjee, A. (2007): Trace elements from soil to Human. Springer, Berlin-Heidelberg, 550 p.
- Nakic, Z., Posavec, K. y Bacani, A. (2007): A Visual Basic Spreadsheet Macro for Geochemical Background Analysis. *Ground Water*, 45: 642-647.
- Reimann, C., Filzmoser, P. y Garrett, R.G. (2005): Background and threshold: critical comparison of methods of determination. *Science of the Total Environment*, 346: 1-16.

Variable	Media	Media+2σ	Mediana	CV	P-50	P-97.63	Fondo (2σ iterativo)	UA (2σ iterativo)	Fondo (FDC)	UA (FDC)	NGR
Hg	19.9	40.9	17	52.9	17.4	47.8	2.9-31.2	31.2	5.3-28.7	28.7	2000
V	80.1	154.1	73	46.1	71.4	191.6	7.2-151.2	151.2	17.4-128.6	128.6	135
Cr	61.2	115.1	60	43.9	61.3	114.7	7.9-113.4	113.4	12.7-107.3	107.3	400
Co	12.3	29.8	12	71.0	12.3	29.7	1.0-26.5	26.5	1.0-26.9	26.9	25
Ni	34.3	60.7	30	38.5	34.3	60.5	10.0-54.0	54.0	13.8-46.2	46.2	45
Cu	43.1	96.3	40	61.7	35.8	126.7	3.9-65.9	65.9	6.4-73.6	73.6	90
Zn	180.6	591.8	110	113.8	113.7	737.6	15.8-85.1	85.1	30.0-225.6	225.6	170
As	13.6	42.4	11	105.3	10.7	36.1	2.4-16.0	16.0	2.6-19.4	19.4	30
Sn	2.9	6.7	3	63.8	2.5	6.8	0.8-4.3	4.3	1.0-5.0	5.0	50
Sb	1.3	2.4	1.2	57.0	1.1	3.6	0.1-2.2	2.2	0.1-2.3	2.3	6
Ba	604.0	2543	484.0	160.5	433.3	1783.1	42.3-863.3	863.3	31.9-936.1	936.1	500
Pb	145.5	815.5	57.0	230.1	61.3	575.8	9.0-117.6	117.6	9.0-99.1	99.1	60

TABLA 1. Parámetros estadísticos básicos, fondos y umbrales de anomalía. CV: coeficiente de variación. Datos en ppm excepto Hg (ppb). P: percentil. UA: umbral de anomalía. NGR: niveles de referencia en suelos (Generalitat de Catalunya).