

EVOLUCIÓN DE LOS CONTENIDOS EN ELEMENTOS TRAZA EN LOS SUELOS DEL ENTORNO DEL RÍO MONEGRILLO (EMBED DE ARIZA-ZARAGOZA)

J. NAVARRETE (*)

A. GUTIÉRREZ MAROTO (**)

C. FRAILE RAMOS (*)

R. JIMÉNEZ BALLESTA (**)

NAVARRETE, J.; GUTIÉRREZ MAROTO, A.; FRAILE RAMOS, C. & JIMÉNEZ BALLESTA, R.(1997): Evolución de los contenidos en elementos traza en los suelos del entorno del río Monegrillo (Embid de Ariza-Zaragoza). [**Evolution of trace element contents in soils of the Río Monegrillo environment (Embid de Ariza, Zaragoza, Spain).**]. *Stvd.Geol.Salmant.*, **33**: págs. 3-16. Salamanca.

(FECHA DE RECEPCIÓN: 1996-11-22) (FECHA DE ADMISIÓN: 1997-03-14) (ÚLTIMA REVISIÓN: 1997-03-20)

RESUMEN: La existencia de numerosos focos potenciales de contaminación, a partir de escombreras de minas abandonadas llama la atención por su posible impacto ecológico. Éste es el caso de las mineralizaciones del río Monegrillo (Embid de Ariza, Zaragoza).

(*): Dtº de Cristalografía y Mineralogía. Facultad de Ciencias 37.008 Salamanca.
(**) Dtº de Química Agrícola, Geología y Geoquímica. Un. Autónoma. Madrid

Para investigar este posible impacto se han analizado 10 muestras de horizontes superficiales de suelos y otras tantas de aluviones. Los elementos determinados son Cu, Pb y Zn, elementos presentes en las mineralizaciones, habiéndose obtenido, como valores de fondo para el Cu de 12 a 18,3 ppm, para el Pb de 21,4 a 34 ppm y para el Zn de 11,5 a 17,8 ppm. Esto lleva a valorar variables como: carácter aluvional del suelo con lavado constante; bajo contenido de materia orgánica; pH básico a neutro; contenido en carbonatos. Todo ello puede justificar la no acumulación de elementos pesados en estos suelos, a pesar de estar impactados por la dispersión secundaria de mineralizaciones de sulfuros. Así pues, teniendo en cuenta las características edáficas de los suelos se puede valorar la incidencia o no de focos efluentes de este tipo.

Palabras clave: Metales pesados, área minera, suelos, características edáficas, Sistema Ibérico.

ABSTRACT: The existence of numerous potential foci of pollution by dumpings from abandoned mines is of important environmental concern. This is the case of the River Monegrillo mineralizations (Embudo de Ariza, Zaragoza, Spain).

To investigate the possible impact of such pollution, 10 samples of surface horizons of soils and alluvions have been analyzed. The elements determined were Cu, Pb and Zn, all of them presents in the mineralizations. For Cu, background values of 12-18.3 ppm were obtained while for Pb and Zn these values were 21.4-34 ppm and 11.5-17.8 ppm. respectively. This prompted the evaluation of variables such as the alluvial character of the soil with constant washing; low organic matter content; basic-neutral pH; carbonate contents. The foregoing can explain the failure of heavy elements to accumulate in these soils even though they are affected by secondary dispersion of sulfide mineralizations. Thus, taking into account the edaphic characteristics of the soils it is possible to evaluate the incidence or not of effluent foci of this type.

Key words: Heavy metals, mining área, soils, Iberian system.

I. INTRODUCCIÓN

La dispersión de elementos pesados en el ambiente, como resultado de la meteorización de las escombreras de explotaciones mineras, ha sido objeto de estudio en las últimas décadas, dada la posible contaminación de suelos y plantas de aprovechamiento humano, ya que su acumulación conlleva la introducción en la cadena trófica (KHAN & FRANKLAND, 1983)

En tal sentido caben destacar los estudios realizados por DELBERT *et al.* (1983) sobre actividades mineras de plomo en Missouri, demostrándose que la vegetación, suelo, especies acuáticas, ganadería, etc, estaban afectados por los elementos pesados en un diámetro de 19 km. PILEGAARD (1983) observa en una mina de Pb y Zn de Groenlandia, que a 10 km del complejo minero los niveles de metales pesados empiezan a experimentar un incremento que se hace logarítmico a medida que se acerca al foco efluente.

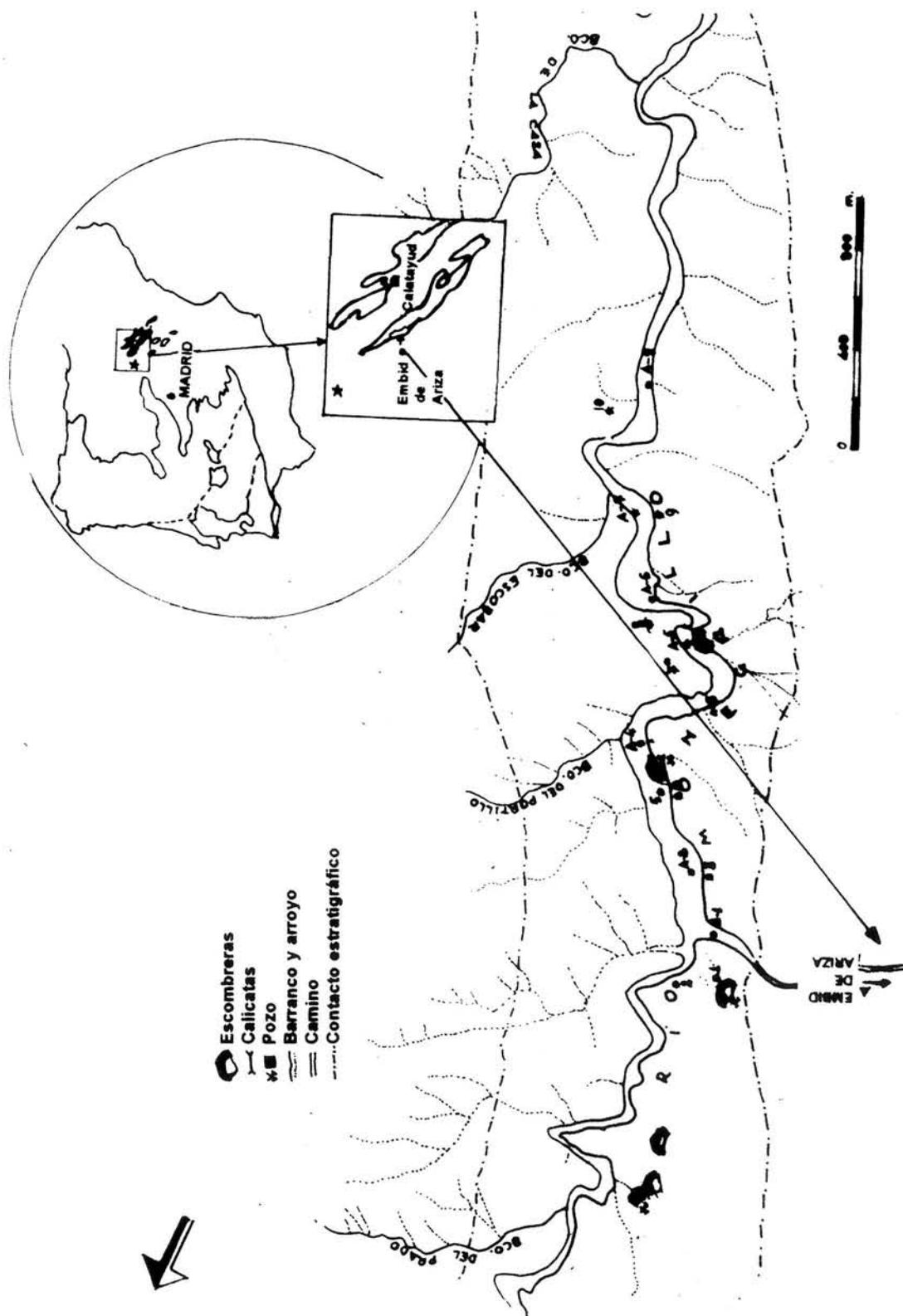


Figura 1: Situación y croquis de muestreo del río Monegrillo (Embaj de Ariza, Zaragoza)

ATKINSON *et al.* (1990), al evaluar la concentración producida por el lixiviado de las escombreras de una mina al oeste de Cornwall con paragénesis principalmente de calcopirita, pirita, encuentran altos contenidos de Cu, Pb y Zn en los lixiviados que producen estos depósitos sobre los campos adyacentes.

La zona del Sistema Ibérico, objeto de este estudio, está salpicada de numerosos puntos con mineralizaciones de Pb, Cu y Zn, que en tiempos pasados han dado lugar a labores mineras, con más o menos relevancia. En ocasiones no es fácil distinguir la importancia de las mismas y la época de extracción, quedando hoy restos de pozos y calicatas sobre las márgenes del río y escombreras en forma muy dispersa y de difícil localización.

Tanto si ha habido actividad minera como si no, lo cierto es que se tienen unos focos potenciales de contaminación, con independencia de los cambios físicos del territorio. En Embudo de Ariza, principalmente en la margen derecha del río Monegrillo, existen numerosos indicios, distribuidos de forma irregular (GUTIÉRREZ *et al.* 1987), que se comportan como auténticos focos de dispersión. Así pues, el objetivo de este trabajo es evaluar los contenidos de determinados elementos pesados, considerando el suelo como receptor a partir de estos focos efluentes de las márgenes del río Monegrillo en esta zona.

II. EL FOCO EFLUENTE

El Sistema Ibérico se extiende en una serie de sierras, macizos y depresiones de composición litológica y estructural diversa. El zócalo lo componen materiales precámbricos y paleozóicos (pizarras y cuarcitas). Se trata de macizos que componen bloques rígidos con orientación directriz de la cadena.

El foco efluente primario son las mineralizaciones filonianas de cuarzo con sulfuros de Pb, Cu y Zn, situadas en los bordes del río Monegrillo, próximo a Embudo de Ariza (Zaragoza) (coordenadas U.T.M. 30T WL9082 en el centro del área investigada, con un radio de 1 km; se encuentra en la hoja del M.T.N. 1/50.000 nº 408).

Estratigráficamente, estas mineralizaciones están situadas en el horizonte DERE (indiferenciado) del Tremadociense. Algunas de ellas dieron lugar a explotación minera, encontrándose hoy día una secuencia arrosariada de calicatas y pozos de escasa profundidad. El cuarzo, que constituye la ganga de estos filones mineralizados, procede de la exudación de las pizarras y areniscas del paleozoico. Cuando estas pizarras son carbonosas, psammíticas o micropsammíticas, según MICHOT (1958), presentan las concentraciones de sulfuros junto con el cuarzo de exudación. Así pues, el cauce del río deja al descubierto los filones, más o menos potentes y con mayor o menor grado de mineralización, según la facies pizarrosa en la que se encuentran. A partir del afloramiento o explotación de estas mineralizaciones, se produce la dispersión secundaria y removilización de los elementos metálicos, dependiendo de las características edáficas de los actuales suelos.

Los fondos geoquímicos determinados en estas pizarras (GUTIÉRREZ *et al.*, 1987) son, en ppm:

Pb 13-32; Cu 27-45; Zn 72-138.

III. MATERIAL Y METODOS

El muestreo se ha hecho aleatorio siguiendo criterios de posibles impactos, proximidad o lejanía a las mineralizaciones. Las muestras de suelo superficial han sido tomadas en las terrazas del cauce del río, (a una profundidad media de 20 cm. de la superficie), con elevaciones de no más de un metro. Por lo tanto las muestras corresponden a suelos de escasa evolución o aluviones. También se han tomado aluviones del cauce actual cada 250 m aproximadamente. (fig.1)

Los suelos han sido clasificados en su mayor parte como **Regosoles éútricos**, con una pedregosidad entre un 40 y un 50 %. En terraza de segundo nivel se han encontrado **Cambisoles éútricos**.

Para analizar las muestras, una vez secadas y tamizadas en malla 2 mm, se han empleado las siguientes técnicas:

-Determinaciones de características edáficas: Color (tablas Munsell). pH en agua y en KCl, medidos en una proporción suelo-agua/solución 1:2,5, con electrodo conectado a un pH-metro Orion SA-720. Conductividad en un extracto suelo-agua en la relación 1:5, previa agitación (30 min), en un conductímetro Instran 10. Materia orgánica siguiendo el método de Walkey - Black.

-Difracción de Rayos X: Análisis mineralógicos semicuantitativos en la fracción < de 2mm. Los diagramas se obtuvieron sobre muestra molida, en difractómetro Philips PW 1035, empleando cátodo de Cu y los poderes reflectantes de BARAHONA (1974) y SCHULTZ (1964). La fracción arcilla < 2 μm se separó por centrifugación y se homogeneizó con CaCl_2 2N. Luego se prepararon los agregados, secado al aire, glicolado con etilenglicol y calcinado a 550° C durante dos horas (STARKEY *et al.* 1984).

-Análisis por Plasma: ICP multicanal, determinando 22 elementos traza y los mayoritarios en suelos.

Se ha empleado el programa SURFER para configurar la representación de dicha dispersión (Fig.2 a,b,c y fig.3 a,b,c y d).

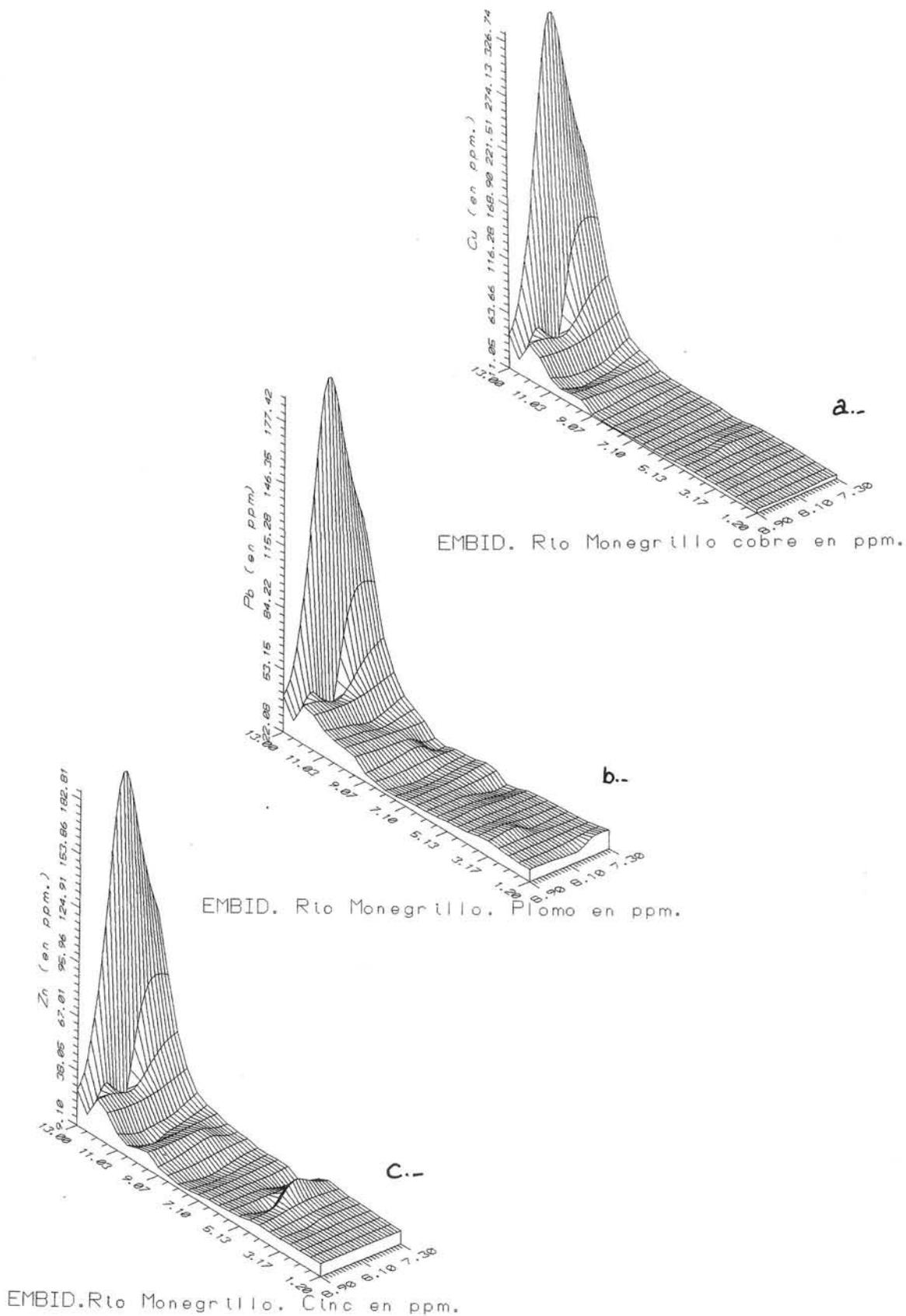


Figura 2. Diagramas de distribución espacial (Cu, Pb y Zn, en ppm.)

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Algunas de las características edáficas se recogen en la tabla I y los análisis geoquímicos y mineralógicos en las tablas II y III, respectivamente.

Los suelos, clasificados como regosoles (la mayoría) y cambisoles, ambos eútricos, presentan un pH básico y un contenido en materia orgánica por debajo del 1%, lo que refleja la poca evolución de los mismos y la gran lixiviación a la que han estado sometidos.

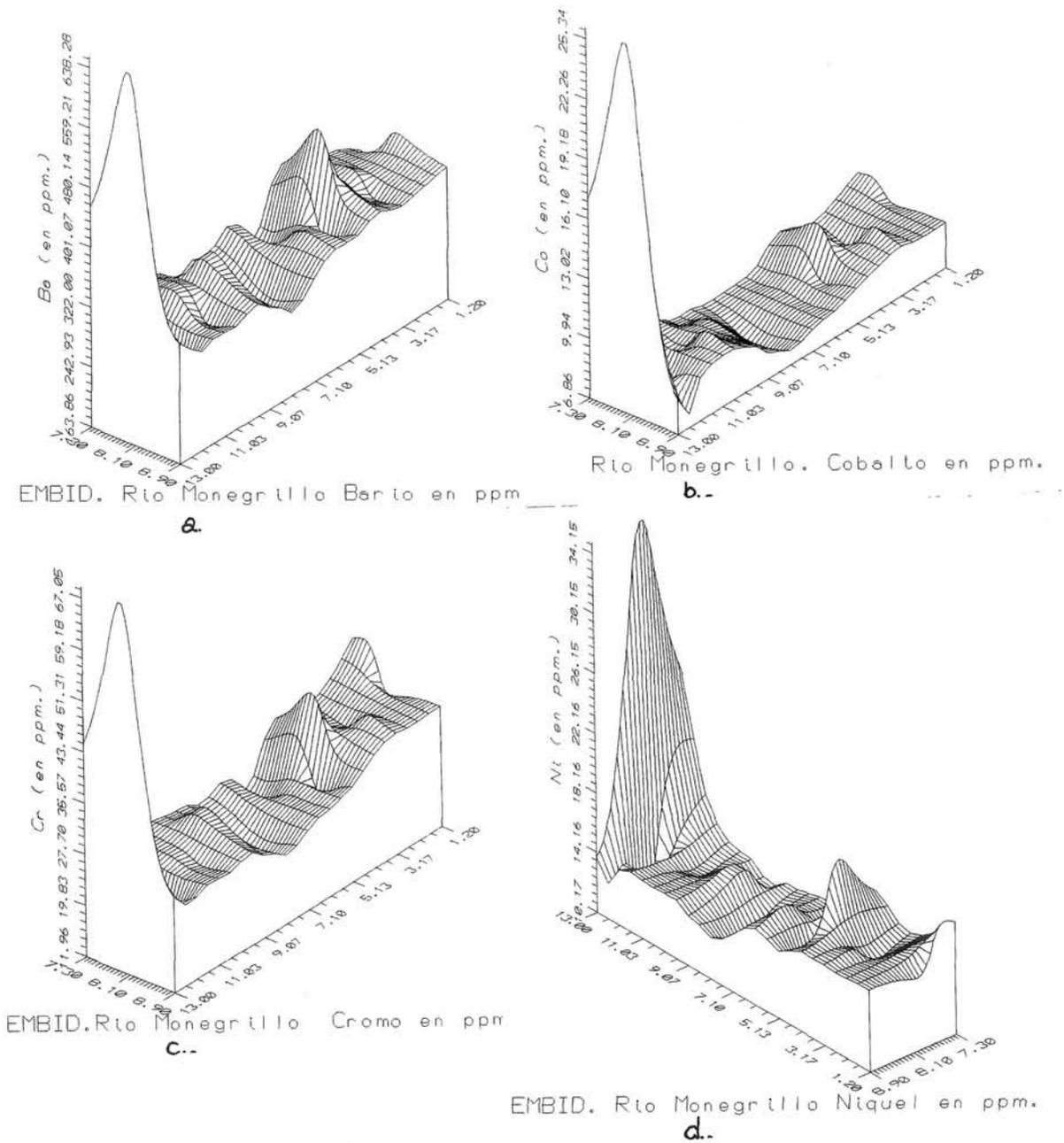


Figura 3. Diagramas de distribución espacial (Ba, Co, Cr y Ni, en ppm.)

muestra	pH (en H ₂ O)	pH (en KCl)	conduc. μS.	materia orgánica (%)
E-1	7.0	6.0	49	0.27
E-2	8.6	7.7	92	0.88
E-3	8.7	7.8	75	1.05
E-4	6.8	5.9	48	1.29
E-5	8.3	7.3	88	0.92
E-6	8.3	7.3	58	0.58
E-7	8.6	7.7	62	0.75
E-8	8.5	7.7	63	0.20
E-9	8.6	7.6	77	0.71
E-10	8.2	7.2	59	0.71
A-1	9.3	9.1	65	0.78
A-2	8.6	8.1	149	0.01
A-4	8.9	8.6	52	0.10
A-5	9.0	8.3	53	0.10
A-6	8.8	8.6	56	0.10
A-7	8.8	8.4	62	0.10
A-8	8.8	8.5	61	0.10

MUESTRA	Ba	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
E-1	655	26	69	338	35	191	189
E-2	306	7	24	16	12	26	13
E-3	340	8	26	13	13	28	14
E-4	271	8	25	13	12	20	14
E-5	370	9	30	16	16	32	21
E-6	322	8	26	14	14	28	14
E-7	327	8	25	13	16	26	13
E-8	276	8	22	13	12	28	9
E-9	347	8	28	18	14	27	18
E-10	356	9	29	14	15	27	16
A-1	137	6	9	7	9	19	9
A-2	280	10	24	12	14	32	9
A-4	243	7	20	11	12	22	9
A-5	263	8	21	12	13	22	9
A-6	447	11	39	20	21	27	30
A-7	312	10	32	15	16	32	15
A-8	308	10	36	15	18	32	16

Tablas I y II (en ppm).

Los aportes de los elementos pesados (Cu, Pb, Zn, Ba, Co, Cr y Ni) de las mineralizaciones de sulfuros detectadas, en las escombreras sometidas a la alteración no han tenido condiciones favorables para su acumulación, como muestran los análisis geoquímicos (tabla II), que quedan por debajo de las fluctuaciones del contenido del fondo geoquímico de las pizarras de la zona, que son para el **Cu** de 12 a 18.3 ppm; para el **Pb** de 21.5 a 34 ppm y para el **Zn** de 11,5 a 17.8 ppm (fig.4). Así mismo la presencia de carbonatos (calcita y dolomita) viene a confirmar la no retención de los elementos pesados provenientes de las mineralizaciones. Este mismo estudio, realizado en suelos de Bubierca (Zaragoza) (continuación geográfica y estratigráfica del paleozoico de Embid) con pHs ligeramente más ácidos o menos básicos y con un contenido en materia orgánica por encima del 1,5% presenta un impacto de la dispersión en los suelos más marcado, si bien es menor que el producido por mineralizaciones semejantes en suelos claramente ácidos (GUTIÉRREZ *et al.*, 1996; ENCABO *et al.*, 1997).

Tanto en Embid como en Bubierca el fondo geoquímico de las pizarras correspondientes al horizonte estratigráfico "DERE" del Tremadociense es, como es lógico, del mismo orden: Embid: Pb 13-32 ppm., Cu 27-45 ppm y Zn 72-138 ppm; Bubierca: Pb 9-29 ppm., Cu 27-39 ppm y Zn 68-128 ppm (GUTIÉRREZ *et al.*, 1987). Algo inferior, si cabe, el fondo de Bubierca y con un impacto de dispersión secundaria en los suelos del entorno mayor, subrayando, una vez más, la importancia de las características edáficas para valorar una acumulación de elementos pesados y una potencial contaminación de suelos a partir de estos efluentes naturales.

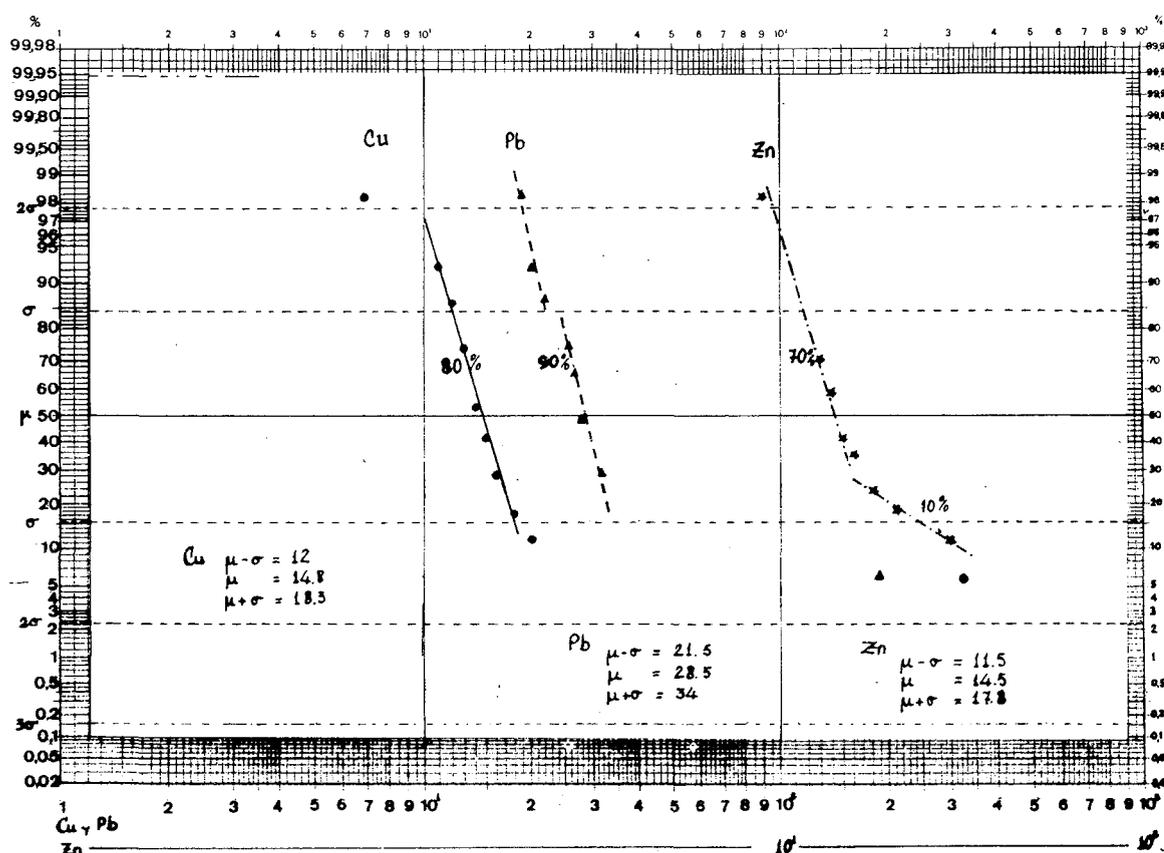


Figura 4. Rectas de Henry (Cu, Pb y Zn)

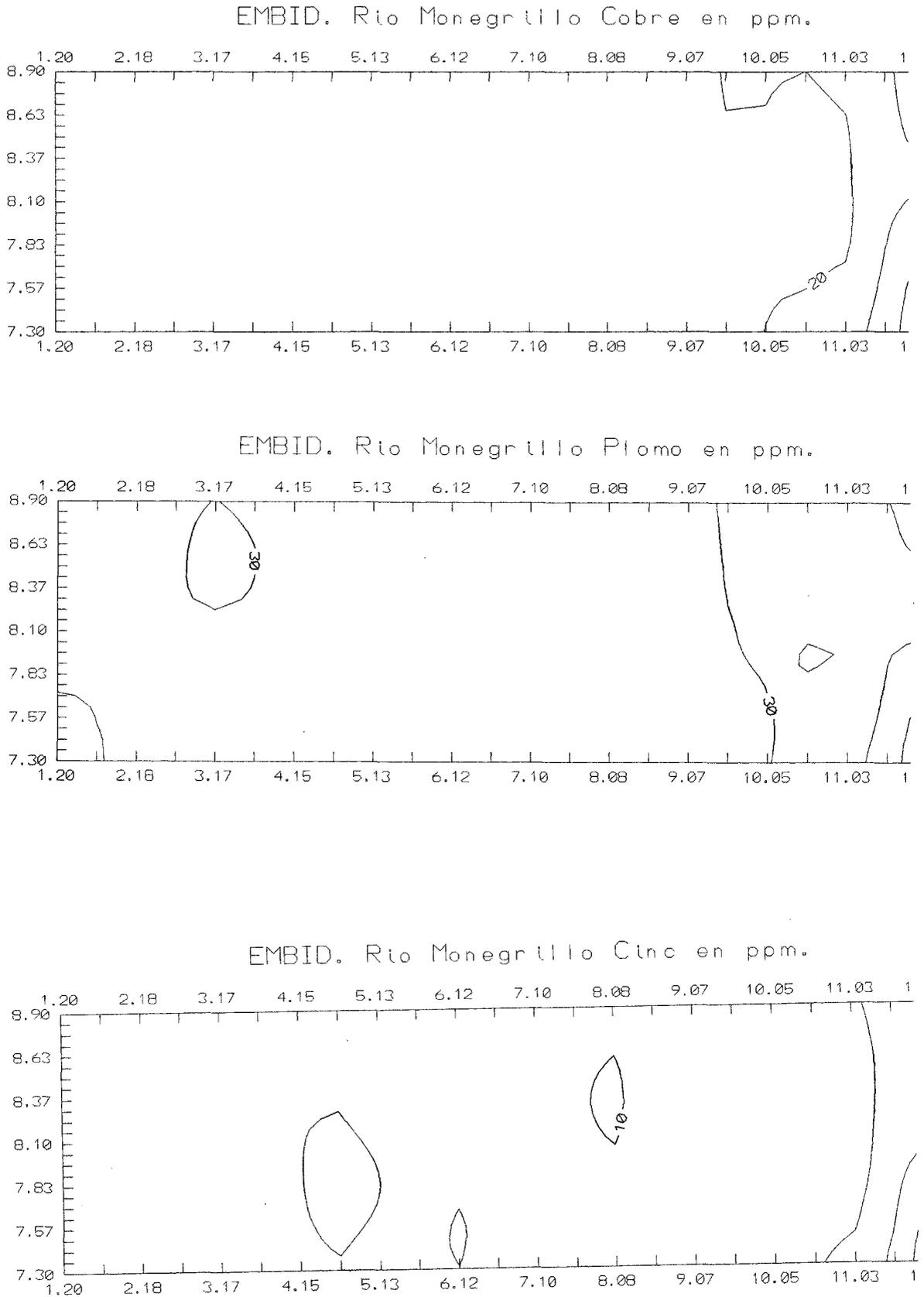


Figura 5. Diagramas de isocantidades (Cu, Pb y Zn, en ppm)

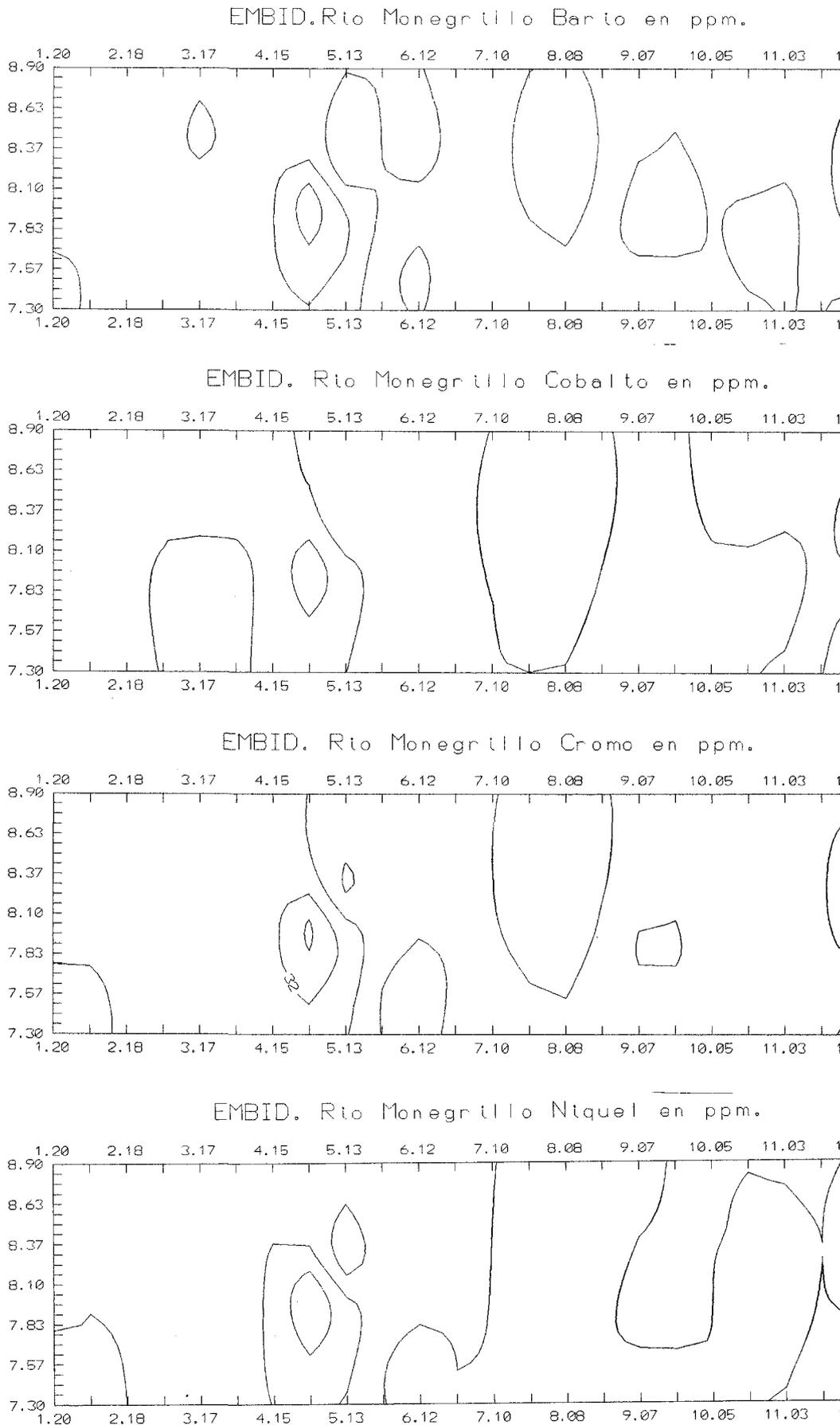


Figura 6. Diagramas de isocantidades (Ba, Co, Cr y Ni, en ppm)

muestra	Análisis mineralógico por DRX (%)						% sobre Filosilicatos			
	Cuarzo	Ortoclases	Plagioclasas	Calcita	Dolomita	Filosilicatos	Caolinita	ilita	Clorita	Esmectita
E-1	28	2	-	4	2	64	65	35	-	-
E-2	83	ind	-	13	1	3	48	26	-	26
E-3	55	1	-	23	-	21	39	42	-	19
E-4	48	13	-	4	8	27	37	46	-	17
E-5	57	ind.	-	17	-	26	42	25	-	33
E-6	69	2	-	2	ind.	27	58	38	-	4
E-7	75	4	-	5	ind.	16	43	35	-	22
E-8	74	14	-	-	-	12	22	40	-	38
E-9	63	4	-	3	ind.	30	25	36	10	29
E-10	71	1	-	-	4	24	-	41	-	59
A-1	69	ind.	-	ind.	-	31	32	ind.	-	68
A-4	83	-	-	3	1	13	30	21	-	49
A-5	68	1	-	1	1	29	23	36	6	35
A-6	41	6	-	2	-	51	36	30	-	34
A-7	73	6	-	-	-	22	29	42	-	29

Tabla III.

La aureola de dispersión en estas mineralizaciones es mínima, (figs. 5 y 6) marcando valores únicamente en los suelos próximos a la mineralización, con un desarrollo más evolucionado de los mismos y fuera del antiguo cauce del río, pues aún en este caso la variable tiempo influye también para que no se den las acumulaciones de las diferentes especies químicas.

IV.CONCLUSIONES

El impacto de antiguas escombreras, minas y calicatas de sulfuros metálicos en los suelos del entorno está regulado, independientemente de la ley de la mineralización, por las características edáficas de los suelos: pH, contenido en materia orgánica, cantidad de carbonatos, etc. Esta conclusión viene refrendada por el estudio comparado de estos mismos suelos del Sistema ibérico, en áreas colindantes a Embudo de Ariza. Como, por ejemplo, en Bubberca, donde las variaciones con respecto a este estudio son pequeñas (GUTIÉRREZ *et al.*, 1996). Por otro lado, al cambiar las características edáficas, como es el caso de los suelos

ácidos estudiados por ENCABO *et al.* (1997), con valores de materia orgánica muy superiores, ausencia de carbonatos..., puede observarse una clara contaminación por este tipo de efluentes, dando, para estos suelos, contenido en elementos pesados por encima del límite considerado como permitido.

El lixiviado en el cauce del río Monegrillo es tal que los valores medios obtenidos son inferiores al fondo geoquímico de las pizarras de la zona para el Cu y Zn que movilizan más fácilmente sus especies químicas; por el contrario para el plomo se mantiene constante el valor de fondo geoquímico de las pizarras, confirmándose su poca movilidad y dispersión.

AGRADECIMIENTOS: Este trabajo es consecuencia del proyecto financiado por la CICYT con Ref. AMB94-1013-CO2-02-01, a la que sinceramente expresamos nuestro agradecimiento.

BIBLIOGRAFÍA

- ATKINSON, K; EDWARDS, R.P.; MITCHEL, P.B. & WALLER, C. (1990): Roles of industrial minerals in reducing the impact of metalliferous mine waste in Cornwall. *Trans. Instn. Min. Metall. (A: Min. Industry)*, **99**: 158-172.
- BARAHONA, E. (1974): *Arcillas de ladrillería de la provincia de Granada: Evaluación de algunos ensayos de materias primas*. Tesis Doct. Univ. Granada; Serv. Public. Univ. Granada, **49**: 398 págs.
- DELBERT, D. H.; WIXSON, B.G.; GALE, N.L. & CLEVINGER, T.E. (1983): *Dispersal of heavy metals into the Environment as a result of mining activities*. In: *Heavy Metal in the Environment*. **2**: 917-924, Heidelberg.
- ENCABO CHECA, C.; CALA RIVERO, V. & GUTIÉRREZ MAROTO, A. (1997): Evaluación de la dispersión de metales pesados en suelos del entorno de una mina mediante el método de especiación secuencial química. *Bol. Geol. Min.*, **108 (1)**: 57-68. I.T.G.E., Madrid.
- GUTIÉRREZ MAROTO A. (1979): *Estudio Metalogénico en la rama occidental del zócalo de la Cordillera Ibérica Prov. Soria y Zaragoza*. Tesis Doct. Univ. Autónoma Madrid. 257 págs., (inédito).
- GUTIÉRREZ MAROTO A.; MONSEUR, J.; GUIJARRO, J.; ÁLVAREZ, J.B. & MORENO, A. (1987): Determinación e incidencia del fondo geoquímico de las pizarras areniscosas del tremadociense sobre las concentraciones minerales. Zócalo de la rama sur de la Ibérica (Prov. de Soria y Zaragoza). *Est. Geol.*, **43**: 377-386. Madrid.
- GUTIÉRREZ MAROTO, A.; NAVARRETE, J.; GARCÍA GIMÉNEZ, R. & JIMÉNEZ BALLESTA, R. (1996): Contaminación potencial de suelos por la dispersión secundaria de las escombreras de una antigua mina en el zócalo de la rama occidental de la Cordillera Ibérica (Bubierca- Zaragoza). *Studia Geol. Salmanticensis*, **32**: 49-62.
- KHAN D. & FRANKLAND B. (1983): *Plant and Soil* 70: 335-342.
- MICHOT, P. (1958): Classification et terminologie des roches lapidifiées de la série psammito-pélique. *Ann. Soc. Géol. Belgique*, **81**: 312-342.

- PILEGAARD, K. (1983): *Biological monitoring of airborne metal pollution around a Lead-Zinc Mine in Greenland*. In: *Heavy Metal in the Environment*. **2**: 1133-1136. Heidelberg.
- SCHULTZ, L. (1964): Quantitative interpretation of mineralogical composition from X-Ray and chemical data for Pierce Shale. *U.S. Geol. Surv. Prof. Pap.*, **391-C**: 31 págs.
- STARKEY H.; BLACKMON P. & HAUFF P. (1984): The routine mineralogical analysis of clay samples. *V.S.G. Survey Bull.*, **46**: 1563-1585.
- SURFER (1987): *Surfer Information manual*. P.O. Box 281 Golden. Colorado 80402. 208 págs.