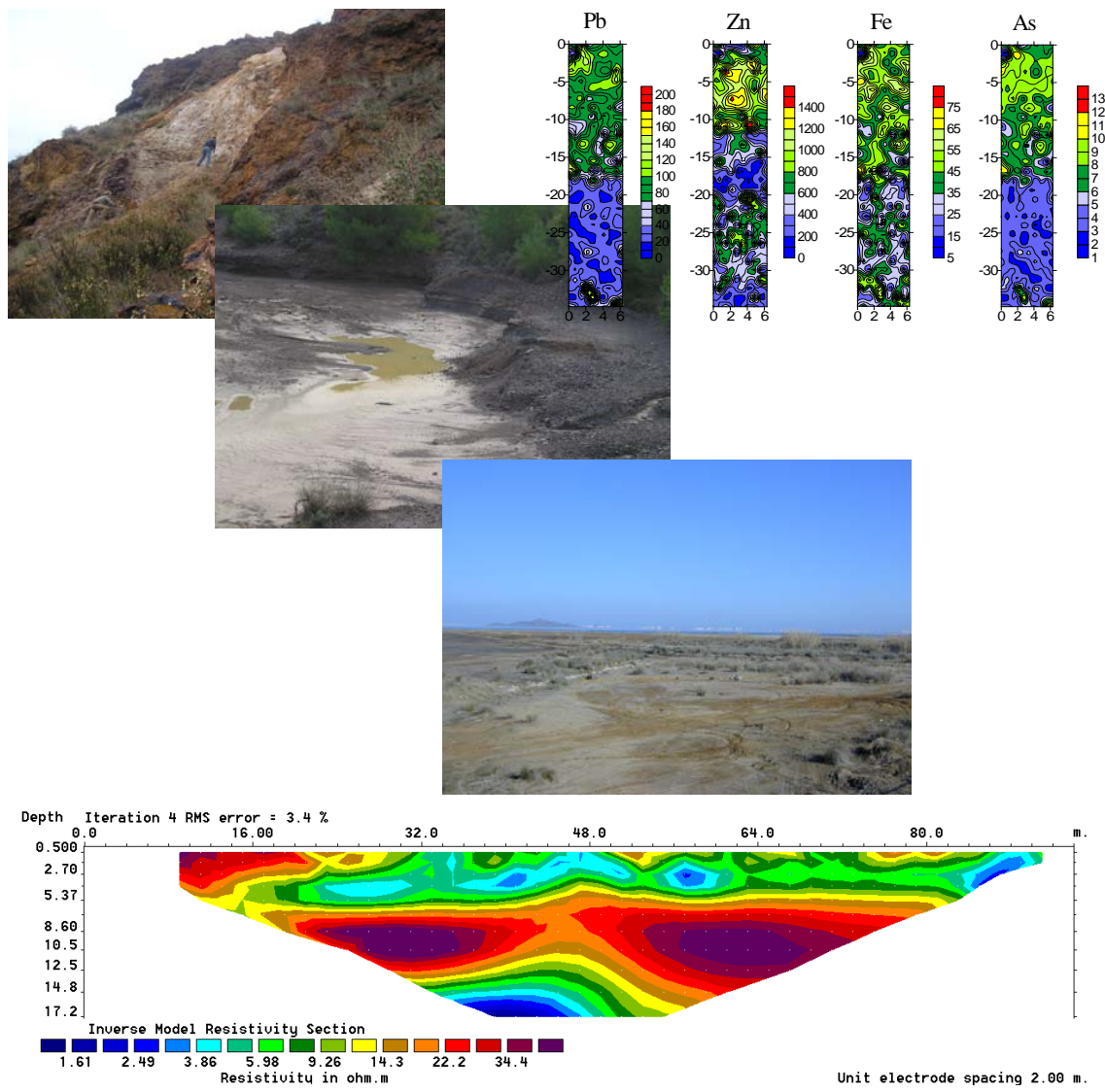


# Impacto ambiental de las áreas de minería metálica: Aplicación de metodologías analíticas no destructivas al análisis geoquímico



**Óscar González Fernández**

Tesis doctoral

Instituto de Ciencias de la Tierra "Jaume Almera"-CSIC



Director: Ignasi Queralt Mitjans (ICTJA-CSIC)

Tutor: Esteve Cardellach López (UAB- Departamento de Geología)

Programa de doctorat en Ciència i Tecnologia Ambientals  
Institut de Ciència i Tecnologia Ambientals (ICTA-UAB)





Laboratorio de Aplicaciones Analíticas de los  
Rayos X (LARX)  
Instituto de Ciencias de la Tierra “Jaume  
Almera”  
Consejo Superior de Investigaciones Científicas  
(CSIC)



# **Impacto ambiental en áreas de minería metálica: Aplicación de metodologías analíticas no destructivas al análisis geoquímico**

Tesis Doctoral presentada por

**Óscar González Fernández**

Para obtener el grado de Doctor en Ciencias Ambientales en la  
Universidad Autónoma de Barcelona

Programa de doctorado en Ciencia y Tecnología Ambientales  
Institut de Ciència i Tecnologia Ambientals (ICTA-UAB)

**Director: Ignacio Queralt Mitjans (Investigador Científico del CSIC)**  
**Tutor: Esteve Cardellach López (Catedrático- Departamento de Geología  
UAB)**

Barcelona, Mayo 2011



Ignacio Queralt Mitjans, Investigador Científico del Instituto de Ciencias de la Tierra “Jaume Almera” (CSIC) como director de la tesis y Esteve Cardellach López, Catedrático de Geología de la Universidad Autónoma de Barcelona, como tutor,

CERTIFICAMOS:

Que los estudios recogidos en esta memoria bajo el título “Impacto ambiental en áreas de minería metálica: Aplicación de metodologías analíticas no destructivas al análisis geoquímico” han sido realizados bajo nuestra supervisión por Óscar González Fernández, licenciado en Ciencias Ambientales, para optar al grado de Doctor en Ciencias Ambientales.

Y para que así conste, firmamos la presente certificación,

Barcelona, 26 de mayo de 2011

Dr. Ignacio Queralt Mitjans

Dr. Esteve Cardellach López



Este trabajo ha sido financiado por el Plan Nacional de Investigación Científica, Desarrollo e Innovación Tecnológica (Proyectos: CGL2004-05963-C04, CGL2007-66861-C04) y por el programa “Consolider Ingenio 2010” (Proyecto: CSD2006-00044). También agradezco la beca de Formación de Personal Investigador (BES2005-6810) que me ha permitido el soporte económico para realizar esta tesis.





A toda mi familia, y sobre todo a Cris,  
por apoyarme y darme luz y fuerzas  
para seguir luchando cada día.



Phantasie ist wichtiger als Wissen, denn Wissen ist begrenzt.  
(Albert Einstein 1879 -1955)

What we know is a drop of water, what we ignore is the whole ocean.  
(Sir Isaac Newton, 1643 – 1727)

He fallado una y otra vez en mi vida, por eso he conseguido el éxito.  
(Michael Jordan, 1963-...)

The worthwhile problems are the ones you can really solve or help solve, the ones you  
can really contribute something to.  
(Richard Feynman, 1918-1988)



# Índice

<b>Capítulo 1</b>	<b>1</b>
1. Introducción	1
1.1. Minería y medio ambiente	1
1.1.1. Consideraciones generales	1
1.1.2. La minería en Europa	6
1.1.3. Legislación minera en la Unión Europea	7
1.2. Características de los yacimientos metálicos en relación con estudios de geoquímica ambiental	8
1.2.1. Mineralogía primaria de los yacimientos	9
1.2.2. Mineralogía secundaria	12
1.2.3. Sales secundarias solubles	12
1.2.4. Factores climáticos de incidencia en la dispersión de la contaminación minera	13
1.3. El distrito minero de Cartagena-La Unión	14
1.3.1. Antecedentes de estudio	14
1.3.2. Los yacimientos mineros de la Sierra de Cartagena-La Unión	19
1.3.3. Desarrollo de la minería en el distrito de Cartagena-La Unión	25
1.4. Referencias	27
<b>Capítulo 2</b>	<b>34</b>
2. Objetivos	34
<b>Capítulo 3</b>	<b>39</b>
3. Técnicas analíticas aplicadas a la geoquímica	39
3.1. Introducción	39
3.2. Técnicas instrumentales aplicadas a la geoquímica	41
3.2.1. Técnicas de análisis por vía húmeda	42
3.2.2. Técnicas del estado sólido	44
3.3. Análisis por fluorescencia de rayos X (XRF)	45
3.3.1. Evolución de la instrumentación de XRF	45
3.3.1.1. XRF por dispersión de longitud de onda (WDXRF)	46
3.3.1.2. XRF por dispersión de energías (EDXRF)	48
3.4. Instrumentación empleada	51
3.5. Referencias	55

<b>Capítulo 4</b>	<b>59</b>
4. De la Sierra Minera hacia el Mar Menor: La Rambla del Beal	59
4.1. Áreas fuente y mineralización: La Crisoleja	61
4.1.1. Introducción	61
4.1.2. Materiales y métodos	64
4.1.2.1. Muestreo y preparación de muestras	64
4.1.2.2. Instrumentación analítica	66
4.1.3. Resultados	68
4.1.3.1. Análisis de rocas	68
4.1.3.2. Análisis de suelos rizosféricos	70
4.1.3.3. Análisis de plantas	73
4.1.4. Discusión y conclusiones	77
4.1.5. Referencias	79
4.2. Procesos de movilidad y transporte en el curso medio de las ramblas	83
4.2.1. Introducción	83
4.2.2. Materiales y métodos	85
4.2.2.1. Muestreo	85
4.2.2.2. Instrumentación aplicada al estudio concreto. Análisis mediante $\mu$ -EDXRF	87
4.2.3. Resultados	90
4.2.3.1. Contenido elemental y análisis milli-EDXRF	90
4.2.3.2. Análisis cuantitativo de sedimentos en profundidad mediante WDXRF	93
4.2.3.3. Ensayos de lixiviación	97
4.2.4. Discusión	100
4.2.4.1. Contenido elemental y análisis milli-EDXRF	100
4.2.5. Conclusiones	102
4.2.6. Referencias	104
4.3. Deposición en la llanura aluvial	109
4.3.1. Introducción	109
4.3.2. Materiales y metodología	109
4.3.2.1. Muestreo	109
4.3.2.2. Metodología	111
4.3.3. Resultados	111

4.3.3.1. Análisis de los sedimentos aluviales	111
4.3.3.2. Metales pesados en plantas y suelos rizosféricos de la llanura aluvial	117
4.3.4. Discusión	118
4.3.5. Referencias	121
4.4. Aplicación de técnicas geofísicas al estudio de sedimentos mineros	123
4.4.1. Introducción	123
4.4.1.1. Estudios de resistividad	126
4.4.1.2. Polarización inducida	127
4.4.1.3. Tomografía eléctrica de resistividad	131
4.4.2. Aplicación de la tomografía eléctrica al estudio de ramblas mineras	133
4.4.2.1. Situación de los perfiles	134
4.4.3. Resultados y discusión	135
4.4.3.1. Geofísica y contenido elemental en la Rambla del Beal	135
4.4.3.2. Aplicación de la tomografía eléctrica en los sedimentos de la rambla de Las Matildes	144
4.4.4. Conclusiones	146
4.4.5. Referencias	148
4.5. Influencia potencial de microorganismos en la removilización de metales en la zona no saturada	151
4.5.1. Introducción	151
4.5.2. Materiales y métodos	154
4.5.2.1. Muestreo	154
4.5.2.2. Parámetros físico-químicos	155
4.5.2.3. Análisis microbiológicos y de biología molecular	155
4.5.3. Resultados	166
4.5.3.1. Parámetros físico-químicos	166
4.5.3.2. Análisis microbiológico	169
4.5.4. Conclusiones	175
4.5.5. Referencias	176
5. Vertido y almacenaje de residuos mineros	<b>181</b>
5.1. Introducción	181
5.2. La generación de residuos de flotación en la zona minera de Cartagena-La Unión	183

5.2.1. Experimental	186
5.2.1.1. Muestreo	186
5.2.1.2. Preparación de muestras	188
5.2.1.3. Instrumentación y medidas	188
5.2.2. Resultados y discusión	189
5.2.3. Conclusiones	197
5.2.4. Referencias	199
5.3. Deposición de residuos mineros en el mar: El caso de la bahía de Portmán	203
5.3.1. Tipología de los sedimentos	205
5.3.2. Análisis elemental de los sedimentos	206
5.3.3. Test de lixiviación	208
5.3.4. Discusión y conclusiones	210
5.3.5. Referencias	212
<b>Capítulo 6</b>	<b>215</b>
6. Conclusiones	215
<b>Agradecimientos</b>	
<b>Anexos</b>	
<b>Anexo 1: Trabajos publicados relacionados con la tesis</b>	
<b>Anexo 2: Currículum vitae del doctorando</b>	



# Índice Tablas y Figuras

## Tablas

### Capítulo 1

Tabla 1.1. Cantidades de mineral extraído y plomo metal obtenido en la Sierra de Cartagena entre los años 1867-1876 (Extraído de Estevan Senís, 1964)	15
---	----

Tabla 1.2. Especies minerales presentes en los yacimientos de la Sierra de Cartagena	22
--	----

### Capítulo 2

### Capítulo 3

Tabla 3.1. Técnicas analíticas instrumentales empleadas en geoquímica y tipo de muestra analizable	41
--	----

Tabla 3.2. Comparación de figuras de mérito entre las técnicas clásicas de análisis	43
---	----

Tabla 3.3. Condiciones de medida optimizadas para cada elemento para el espectrómetro WDXRF Bruker S2 Explorer.	53
---	----

### Capítulo 4

#### Capítulo 4.1.

Tabla 4.1.1. Composición mineralógica de las rocas de La Crisoleja (Valores en % calculados a partir de espectros de difracción utilizando el método de Chung, F.H., 1974)	68
--	----

Tabla 4.1.2. Composición química de las rocas (valores promedio en $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) $n=3$	69
---	----

Tabla 4.1.3. Composición química de los suelos bajo las plantas recolectadas (resultados promedio expresados en $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) $n=3$	71
--	----

Tabla 4.1.4. Contenido de metales en los extractos DIN 38414-S4 (Valores en $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	72
---	----

Tabla 4.1.5. Textura del suelo (Tamaño de grano de las partículas del suelo)	73
--	----

Tabla 4.1.6. Propiedades físico-químicas básicas (pH y conductividad) siguiendo los procedimientos del NRCS, 2004 y el DIN 38414-S4	75
---	----

Tabla 4.1.7. Coeficientes de transferencia suelo/planta para las raíces y para la parte aérea.	75
--	----

Tabla 4.1.8. Contenido elemental en plantas (Valores promedio en $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ para $n=3$ )	76
--	----

#### Capítulo 4.2.

Tabla 4.2.1. Parámetros instrumentales y condiciones de medida.	89
---	----

Tabla 4.2.2. Contenido total de metales ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) de los sedimentos a diferentes profundidades de los diferentes niveles del sondeo estudiado, junto con los valores establecidos por el RD 1310/1990. (n.e. no establecido)	91
---	----

Tabla 4.2.3. Intensidades de las líneas elementales obtenidas a partir de los espectros obtenidos por milli-EDXRF (valores en cps)	92
--	----

Tabla 4.2.4. Composición química de las muestras del sondeo extraído en el centro del cauce. (Valores expresados en %)	93
Tabla 4.2.5. Composición química del sondeo extraído de los sedimentos laterales del cauce (Valores expresados en %)	94
Tabla 4.2.6. Especies minerales presentes en las muestras de los sedimentos del centro del cauce de la zona media de la Rambla del Beal	100
Tabla 4.2.7. Especies minerales presentes en las muestras de los sedimentos de la llanura de inundación de la zona media de la Rambla del Beal.	100
Tabla 4.2.8. Matriz de correlaciones para los diferentes elementos analizados por milli-EDXRF.	101
Tabla 4.2.9. Eigenvalues y % de varianza explicada por los diferentes factores de análisis factorial.	102
Tabla 4.2.10. Factores obtenidos del análisis factorial con los datos de milli-EDXRF.	102
<b>Capítulo 4.3.</b>	
Tabla 4.3.1. Estimación semicuantitativa de los minerales presentes en las diferentes muestras de diferente profundidad del sondeo extraído. (Los valores están en %) (Chung, F.H., 1974)	116
Tabla 4.3.2. Transferencia suelo-planta y suelo-agua para todas las plantas estudiadas (Valores en $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ para suelos y plantas, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para lixiviados y % para factores de transferencia)	117
<b>Capítulo 4.4.</b>	
Tabla 4.4.1. Localización de los perfiles de tomografía eléctrica de la Rambla del Beal.	134
Tabla 4.4.2. Mineralogía observada en las muestras del sondeo manual discontinuo extraído en la llanura aluvial de la rambla del Beal por XRD.	143
<b>Capítulo 4.5.</b>	
Tabla 4.5.1. Especies de bacterias identificadas y secuenciadas en las muestras extraídas mediante sonda Eijkelkamp en la llanura del Beal.	172
<b>Capítulo 5</b>	
Tabla 5.1. Extensión y volumen ocupado por los depósitos de residuos mineros (García, C., 2004)	184
Tabla 5.2. Estado actual de las cortas explotadas en la Sierra Minera. (Extraído de García, C. 2004)	185

Tabla 5.3. Valores determinados y certificados de Materiales de Referencia Certificados (NBS 1645, BCR 143R y PACS-1). La desviación estándar fue calculada a partir de 3 medidas diferentes.	189
Tabla 5.4. Concentraciones elementales de las muestras de las 2 balsas mineras: variación en profundidad y comparación con la legislación de vertederos.	192
Tabla 5.5. Parámetros de estadística descriptiva para todos los elementos evaluados en el sondeo en continuo de milli-EDXRF. (Los valores de Media, mínimo, máximo y desviación estándar están medidos en cps)	193
Tabla 5.6. Parámetros estadísticos fruto del análisis factorial con los 864 análisis realizados por milli-EDXRF en el sondeo continuo de la balsa minera de Marqués de Pejar.	194
Tabla 5.7. Composición elemental de las diferentes muestras de la zona “black”. Valores en mg•kg <sup>-1</sup> .	206
Tabla 5.8. Composición elemental de las diferentes muestras de la zona “yellow”. Valores en mg•kg <sup>-1</sup> .	207
Tabla 5.9. Composición elemental de las diferentes muestras de las zonas “red” y “purple”. Valores en mg•kg <sup>-1</sup> .	207
Tabla 5.10. Composición elemental de los lixiviados obtenidos de aplicar el procedimiento DIN 38414-S4 a las muestras de la zona “black”.	208
Tabla 5.11. Composición elemental de los lixiviados obtenidos de aplicar el procedimiento DIN 38414-S4 a muestras de la zona “yellow”.	209
Tabla 5.12. Valores de contenidos elementales en los lixiviados obtenidos de aplicar el procedimiento DIN 38414-S4 a las muestras de la zona “red” y la muestra “purple”.	209
Tabla 5.13. pH, conductividad y potencial redox de las muestras de la bahía de Portmán. Los valores de pH y conductividad del test DIN 38414-S4 que están a la derecha son los iniciales (15 min) y los de la izquierda los finales.	210

## Figuras

### Capítulo 1

Figura 1.1. Esquema del proceso minero con los posibles impactos ambientales y la afectación a la sociedad.	1
Figura 1.2. Formación de eflorescencias salinas en la zona de desembocadura de la rambla del Beal.	13
Figura 1.3. Mapas de distribución de Plomo y Cinc en el Mar Menor donde se pueden	

ver las máximas acumulaciones en la desembocadura de las Ramblas de la sierra minera (Extraídos de Simmoneau, J., 1973)	17
Figura 1.4. Mapa geológico de la Sierra de Cartagena-La Unión (Extraído de Robles-Arenas et al., 2006)	18
Figura 1.5. Vista parcial de corta Brunita con el lago de aguas ácidas en el fondo de la corta.	21
<b>Capítulo 2</b>	
<b>Capítulo 3</b>	
Figura 3.1. Diferentes disciplinas que influyen y forman parte de la geoquímica (Adaptado de Willis, J. P., 1986)	39
Figura 3.2. Métodos analíticos y su resolución espacial y rango de concentraciones. (Adaptado de Beckhoff, B., et al. 2006)	41
Figura 3.3. Esquema de un espectrómetro de XRF por dispersión de longitud de onda.	47
Figura 3.4. Espectro de rayos X por dispersión de longitud de onda de una muestra líquida mostrando los picos de los diferentes elementos presentes en la muestra	48
Figura 3.5. Esquema de un espectrómetro de fluorescencia de rayos X por excitación directa.	49
Figura 3.6. Esquema de un instrumento de XRF con blanco secundario.	50
Figura 3.7. Esquema instrumental de un espectrómetro de fluorescencia de rayos X empleando una geometría triaxial (XYZ) de excitación.	50
Figura 3.8. Espectrómetro Bruker S2 Explorer.	52
Figura 3.9. Esquema espectrómetro Fischer XDAL.	54
Figura 3.10. Configuración experimental del equipo de EDXRF (geometría triaxial): (1) Tubo de rayos-X, (2) Absorbente de Ag, (3) Ánodo secundario de molibdeno, (4) Colimadores del haz, (5) Muestra, (6) Detector Si(Li).	55
<b>Capítulo 4</b>	
<b>Capítulo 4.1.</b>	
Figura 4.1.1. Vista general de la zona de la Crisoleja	61
Figura 4.1.2. Mapa geológico simplificado de La Crisoleja. 1. Dacitas dominantes, con alteración hidrotermal y stockwork silíceo mineralizado. 2. Aureola de alteración hidrotermal en las rocas encajantes, con silicificaciones de contacto y stockwork mineralizado. 3. Silicificaciones ferruginosas tabulares, masivas, mineralizadas. 4. Derrubios y escombreras mineras. 5. Mioceno. 6 Substrato bético (filitas, esquistos y cuarcitas alpujárrides y nevado-filábrides). (Extraída de Arribas, et al. 1984)	63
Figura 4.1.3. La Crisoleja, zona de alteración hidrotermal, con colores claros	64

Figura 4.1.4. Plantas muestreadas en la zona de la Crisoleja: a) Piptatherum miliaceum; b) Ditrichia viscosa; c) Hirsfeldia incana	65
<b>Capítulo 4.2.</b>	
Figura 4.2.1. Sedimentos depositados en el cauce medio de la Rambla del Beal. Escala vertical de 1m.	84
Figura 4.2.2. Sedimentos laterales del cauce de la Rambla del Beal.	86
Figura 4.2.3. El cauce medio de la Rambla del Beal en la zona de muestreo. Los puntos coloreados representan la localización de los sondeos discontinuos efectuados (en rojo la zona de llanura de inundación y en verde la de sedimentos del lecho del cauce).	86
Figura 4.2.4. Esquema del espectrómetro EDXRF Fischer XDAL y fotografía del equipo.	89
Figura 4.2.5. Distribución elemental en profundidad de Pb, Zn, Fe y As en los sedimentos de llanura de inundación de la zona media de la Rambla del Beal.	92
Figura 4.2.6. Variación en profundidad del contenido de elementos analizados en las muestras de sedimentos procedentes de la llanura de inundación (línea continua) y de la parte central del cauce (línea discontinua).	95
Figura 4.2.7. Conductividad, Eh y pH en profundidad. Sedimentos del cauce medio de la rambla de El Beal (línea continua, sedimentos laterales; línea discontinua, sedimentos de lecho)	97
Figura 4.2.8. Variación en profundidad de los niveles de lixiviación en sedimentos de la llanura de inundación (línea continua) y del centro del cauce (línea discontinua).	98
<b>Capítulo 4.3.</b>	
Figura 4.3.1. Localización de los sondeos realizados en la zona del Beal.	110
Figura 4.3.2. Variación del pH en profundidad. Sedimentos de la llanura aluvial de la rambla de El Beal	111
Figura 4.3.3. Perfil en profundidad de los metales en el sondeo de sedimentos extraído.	112
Figura 4.3.4. Distribución en profundidad de metales en los ensayos de lixiviación de sedimentos aluviales. La línea representa el valor límite legal para su consideración residuos tóxico	113
Figura 4.3.5. Espectro de DRX para diferentes muestras del sondeo (a) B20 (120-125 cm); (b) B19 (115-120 cm); (c) B12 (64-71 cm); (d) B1 (0-8 cm).	115
Figura 4.3.6. Gráfico de factores obtenido a partir del análisis factorial de 28 variables medidas en los sedimentos. (Ang: Anglesita, Cal: Calcita, Clo: Clorita, Dol:	

Dolomita, Gy: Yeso, Jar: Jarosita, lx: lixiviado, Par: Paragonita, Qz: Cuarzo)	118
Figura 4.3.7. Análisis cluster de las muestras del sondeo.	120
<b>Capítulo 4.4.</b>	
Figura 4.4.1. Rango aproximado de valores de resistividad para diferentes tipos de rocas comunes. (adaptado de Kearey, P., et al, 2002)	124
Figura 4.4.2. Caída del potencial debido a la polarización inducida después de la interrupción de la corriente primaria. (Extraído de Lowrie, W., 2007)	128
Figura 4.4.3. Efecto de la caída de voltaje respecto al tiempo en un caso de polarización inducida. (extraído de Lowrie, W., 2007)	129
Figura 4.4.4. (a) Construcción de una pseudo-sección a partir de las medidas de resistividad eléctrica. (b) Pseudo sección de resistividad aparente y factor metálico para un estudio de IP de un cuerpo de sulfuros. (Figura extraída de Lowrie, W. 2007)	131
Figura 4.4.5. Representación de un dispositivo de tomografía eléctrica y variación de la profundidad a la cual se produce la medida de la resistividad con la distancia de los electrodos. (Extraído de Martínez Pagán, P., 2006)	132
Figura 4.4.6. Equipo de tomografía eléctrica midiendo en la zona de la Rambla del Beal.	134
Figura 4.4.7. Localización de los 2 perfiles de la Rambla de las Matildes.	135
Figura 4.4.8. Pseudosección de resistividad obtenida en el centro de la llanura aluvial de la rambla del Beal a diferentes distancias de electrodo (2 y 0.5 m. respectivamente) y por lo tanto a diferentes resoluciones y profundidades.	136
Figura 4.4.9. Relación metales asociados a la mineralización vs resistividad.	137
Figura 4.4.10. Perfiles elementales del core extraído en la llanura aluvial del Beal a la vez que se realizaba la campaña de geofísica.	139
Figura 4.4.11. Propiedades físico-químicas (pH, Conductividad eléctrica y Eh) de las muestras del sondeo discontinuo extraído en la parte de la llanura aluvial del Beal.	141
Figura 4.4.12. Diagrama Eh-pH para parte del sistema Zn-O-H-S-C. Sobre el diagrama están representadas con 2 puntos negros las condiciones Eh-pH de las muestras donde se observa una acumulación de Zn. (Modificado de Brookins, D.G., 1987)	142
Figura 4.4.13. Perfil de tomografía eléctrica tomado en la Rambla de Matildes al lado de la fundición. El perfil (a) resistividad eléctrica, el perfil (b) polarización inducida.	145
Figura 4.4.14. Perfil de tomografía eléctrica tomado en la Rambla de Matildes zona por debajo de la fundición. El perfil (a) resistividad eléctrica, el perfil (b) polarización inducida.	146

**Capítulo 4.5.**

Figura 4.5.1. Gráfico representativo del filograma de las principales bacterias oxidantes de Mn (II). Los nombres en negrita son aquellos cuya secuencia bacteriana aparece en el “Ribosomal Database Project” (RDP; <http://rdp.cme.msu.edu>). La similitud de las secuencias sólo es una estimación de las relaciones evolutivas y se expresa aquí como la distancia entre 2 puntos de una rama; las secuencias que aparecen unas al lado de la otra no son necesariamente muy cercanas. Los filum en paréntesis son considerados taxones de incierta filiación y que tienen pocos miembros cultivados. Abreviaciones: Lept, Leptothrix; Psu, Pseudomonas. (Extraído de Tebo, B.M. et al., 2005) 154

Figura 4.5.2. Esquema metodológico del trabajo experimental en los análisis geomicrobiológicos. (PCR – Polymerase chain reaction; DGGE - Denaturing Gradient Gel Electrophoresis; ADN- Ácido Desoxiribonucleico ) 156

Figura 4.5.3. Esquema de los diferentes pasos de la PCR. 159

Figura 4.5.4. Placa de Petri con medio LB donde se pueden ver las colonias que han incorporado el inserto para ver las colonias que han incorporado el ARNr de las bacterias presentes en la muestra. 164

Figura 4.5.5. Ejemplo de un trozo de secuencia del clon 1 de la muestra Beal 5-1. 165

Figura 4.5.6. Propiedades físico-químicas (pH, Conductividad eléctrica (en  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) y Eh (en mV)) de las muestras del sondeo discontinuo Beal-5 extraído en la parte de la llanura aluvial del Beal. 166

Figura 4.5.7. Perfiles elementales del sondeo Beal 5 extraído en la llanura aluvial del Beal. 167

**Capítulo 5**

Figura 5.1. Distribución de los residuos minero-metalúrgicos a lo largo de la Sierra minera de Cartagena-La Unión (extraído de García, C., 2004) 184

Figura 5.2. Mapa de localización de las balsas mineras estudiadas en el distrito minero de Cartagena-La Unión. (Extraído de González-Fernández, O. et al., 2007) 187

Figura 5.3. Espectro de una muestra del pantano minero de Portmán. 190

Figura 5.4. Mappings elementales obtenidos a partir del sondeo extraído de los primeros cm. del pantano de Marqués de Pejar. 190

Figura 5.5. Perfil en profundidad de los metales en el sondeo discontinuo de sedimentos extraído en la balsa minera de Portmán. 196

Figura 5.6. Vista de la Bahía de Portmán en 1960 en la época en la que se empezaron a verter lodos desde el Lavadero Roberto (extraído de <a href="http://www.fotocartagena.com">www.fotocartagena.com</a> )	203
Figura 5.7. Vista de la Bahía de Portmán (Noviembre 2005)	204
Figura 5.8. Diferentes zonas muestreadas en los residuos mineros que colmatan la Bahía de Portmán.	206



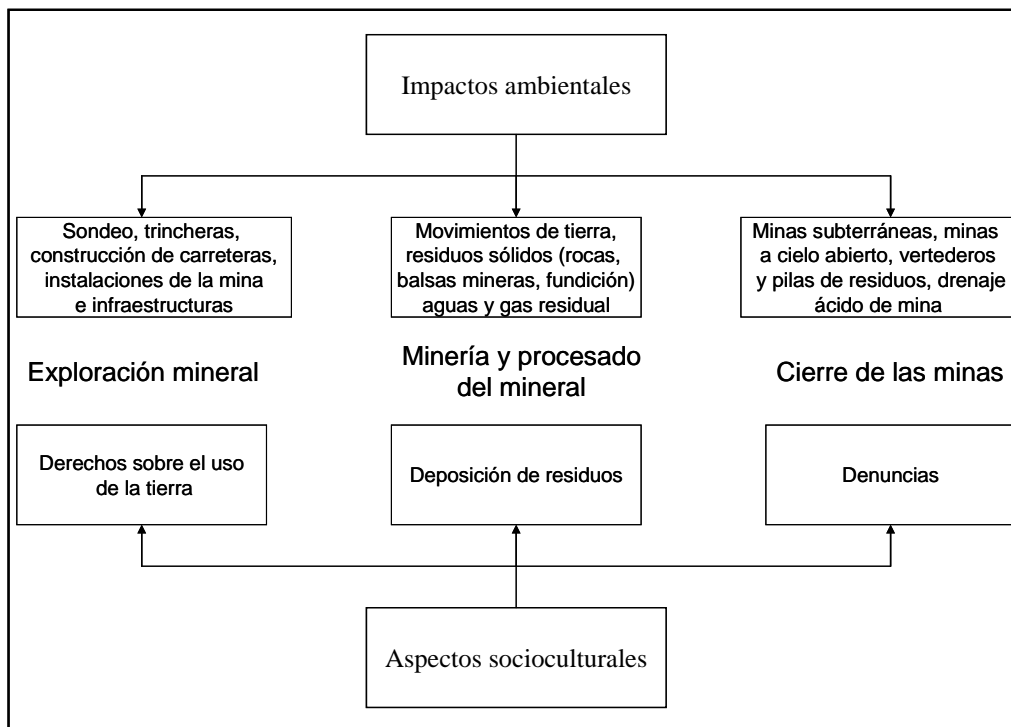
# 1. Introducción

## 1.1. Minería y medio ambiente

### 1.1.1. Consideraciones generales

El sector minero-metalúrgico es uno de los contribuyentes más importantes de la economía, no sólo para las necesidades materiales del mundo industrializado, sino que es de suma importancia para el desarrollo y el crecimiento de países en vías de desarrollo. Una gran mayoría de los bienes de consumo de estos países están producidos o relacionados con materiales procedentes del sector extractivo. La minería es contemplada también como un motor importante para el desarrollo regional. El aprovechamiento de los recursos minerales se vislumbra para muchos países como una forma positiva de crecimiento económico, particularmente en áreas donde la implantación del sector de transformación es escasa o muy deficiente.

De forma opuesta, los procesos mineros se asocian, por una buena parte de los agentes socioculturales, a unos altos niveles de contaminación y degradación del medio ambiente, por un potencial impacto negativo sobre sistemas ecológicos.



**Figura 1.1.** Esquema del proceso minero con los posibles impactos ambientales y la afectación a la sociedad.

Para que la minería sea socialmente aceptada debe existir una conjunción entre una legislación ambiental efectiva y unas buenas prácticas de respeto al entorno. Debido a que las actividades mineras implican una alteración física del ambiente biofísico, los proyectos mineros deben considerar como parte importante la gestión ambiental. La protección medioambiental debe ser observada como un componente más de la actividad minera dentro del ciclo típico de exploración, desarrollo, extracción del mineral, procesado metalúrgico y desmantelamiento por cierre de la actividad extractiva.

Antes de 1960, la protección ambiental recibía poca atención por parte de los gobiernos, e incluso por parte de la sociedad, en la mayor parte de países. Sin embargo, el sostenido crecimiento económico en los países desarrollados produjo mayores ingresos, mayores estándares de vida y la demanda pública hacia los gobiernos para que prestasen una mayor atención a la necesidad de proteger el medio ambiente y reducir los niveles de contaminación existentes, especialmente desde el articulado legislativo.

Debido al alto nivel de contaminación producido por las actividades humanas el término desarrollo sostenible aparece como un concepto concebido para reflejar la necesidad de interacción entre el crecimiento económico y la calidad ambiental a largo término.

El informe de la Comisión Mundial para el Desarrollo y el Medio Ambiente de 1987, liderado por Gro Harlem Brundtland, - conocido como informe Brundtland -, define el desarrollo sostenible como aquel que permite satisfacer las necesidades del presente sin comprometer la capacidad de las generaciones futura para satisfacer las suyas. Un compromiso global de este principio se asumió desde la Conferencia de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente y el Desarrollo, llevada a cabo en Río de Janeiro en 1992. La comisión de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente y el Desarrollo intentó que los gobiernos se identificasen con este principio e implantaran medidas que permitieran un desarrollo sostenible.

La declaración que se realizó después de la conferencia reclama la atención sobre 27 principios que están creados para guiar a la comunidad internacional a asumir un desarrollo sostenible. Varios de estos principios se pueden considerar importantes en relación a la minería e influyen en los controles ambientales que se deben hacer sobre estas zonas. Los principios más importantes son: a) el principio 2, donde se reconoce el derecho de todas las naciones a explotar sus recursos naturales pero también que ello no debe dañar a otros estados, b) el principio 3, donde se afirma que el desarrollo debe permitir satisfacer las necesidades ambientales de las generaciones presentes y las

futuras y c) el principio 4, que confirma que el desarrollo sostenible requiere que la protección ambiental sea una parte más del proceso de desarrollo. Finalmente otros 2 principios muy importantes para una actividad con un potencial contaminante como la minería son el principio 15, que es el “principio de prevención” y el principio 16 que es el de responsabilidades de la afectación medioambiental (asumiendo los criterios de la agencia ambiental norteamericana, -Environmental Protection Agency, EPA-, en el Programa Superfund, basado en la regla de que “quien contamina paga”). Este último principio, con diferentes matices e interpretaciones, ha sido recogido por diferentes disposiciones de la legislación europea, española y catalana.

Otra normativa de afectación de las actividades mineras fue la creación de las Agendas 21 en la cumbre de la Comisión de las Naciones Unidas para el Desarrollo y el Medio Ambiente (UNCED) de 1992. La agenda 21 se diseñó bajo la concepción de ser una herramienta para el desarrollo sostenible. Dentro de ella inicialmente se consideraron seis áreas: 1) la revitalización del crecimiento y la sostenibilidad, 2) la posibilidad de la vida sostenible, 3) el uso eficiente de los recursos, 4) la gestión global y regional de recursos, incluyendo programas de acción para la atmósfera, los océanos y los mares, así como los recursos vivos marinos, 5) la gestión de los asentamientos humanos y 6) la gestión de los productos químicos y los residuos.

Esta situación condujo a que poco antes de la Cumbre de la UNCED de 1992 se realizase una cumbre en Berlín donde se formularon las llamadas “directrices de Berlín” en una mesa redonda llamada “Mining and the Environment” que se celebró en junio de 1991. Esta conferencia fue organizada por el Departamento de Naciones Unidas de Cooperación Técnica para el desarrollo (UN/DTCD) junto con el Fórum de políticas de Desarrollo de la Fundación Alemana para el Desarrollo Internacional (DSE).

El tema de la minería y el medio ambiente ha sido objeto de un interés creciente en las agendas internacionales, evolucionando de ser sólo un tema que implicase a países desarrollados a un punto muy importante para los países en vías de desarrollo. El aumento de conciencia, por parte de los países en vías de desarrollo y las instituciones financieras, acerca de los costes que puede tener a largo plazo un desarrollo incontrolado basado en actividades potencialmente contaminantes como la minería fue objeto de debate en las cumbres mundiales del UNCED durante la década de 1990 (ONU, 1994).

Las directrices emanadas de la cumbre de Berlín consideraban la interacción de representantes de la industria y organizaciones gubernamentales y no gubernamentales.

Las directrices están dirigidas a traducir toda la retórica del desarrollo sostenible a estándares internacionales. Esto se tradujo en los siguientes puntos:

- Reconocer la gestión ambiental como una gran prioridad, incluyendo el desarrollo y la implementación de sistemas de gestión ambiental. Esto implica la identificación rápida y comprensiva de los impactos ambientales, el control de la contaminación y otras medidas preventivas y de mitigación, monitoreo ambiental y procesos de auditoría y emergencia.
- Establecer la responsabilidad ambiental en los altos niveles de la gestión y creación de políticas de industrias y gobiernos.
- Animar a los empleados a todos los niveles a reconocer sus responsabilidades en la gestión ambiental y asegurarse que existen recursos suficientes para implementar planes medioambientales.
- Asegurar la participación y el diálogo con la comunidad afectada y otras partes implicadas en los aspectos ambientales de todas las fases de las actividades mineras.
- Adoptar las mejores prácticas para minimizar la degradación ambiental, especialmente en los casos de carencia de regulaciones ambientales específicas.
- Adoptar tecnologías ambientales en todas las fases del proceso minero y aumentar el énfasis en utilizar las tecnologías ambientales que permitan mitigar los impactos ambientales, incluyendo aquellos derivados de operaciones mineras de pequeña escala.
- Adoptar el análisis y la gestión de riesgos en el desarrollo de regulaciones y en el diseño, operación y desmantelamiento de las actividades mineras, incluyendo la manipulación y deposición de los residuos peligrosos mineros.
- Reforzar la infraestructura, los servicios de sistemas de información, entrenamiento y habilidades para la gestión ambiental en relación a las actividades mineras.
- Reconocer los vínculos entre ecología, condiciones socioculturales y la seguridad y la salud humana, ambos dentro del lugar del trabajo y del ambiente natural.
- Animar a la inversión a largo plazo en minería para tener claros los estándares ambientales con criterios y procedimientos estables y predecibles.

A finales de los 90, y debido a los cambios producidos en el sector minero, diversos gobiernos intentaron convencer a las compañías mineras de que asumiesen objetivos para conseguir un desarrollo sostenible, habilitando instrumentos económicos y permisos comerciales a cambio de ser respetuosas con el medio ambiente.

Las empresas líderes del sector minero lanzaron una amplia iniciativa industrial para el desarrollo sostenible, asumiendo algunos de los retos más importantes respecto al mismo. Estas aproximaciones estratégicas hoy en día tienen que ir más allá de los temas ambientales para abordar algunos de los problemas sociales más difíciles que las compañías mineras tienen que asumir en los sitios donde ellas operan.

Los tratados nacionales e internacionales, convenciones, acuerdos, estándares y las tendencias corporativas han afectado al sector minero, llevando a las compañías mineras a afrontar unas grandes demandas de regulación, extremadamente restrictivas para las potencial emisión de contaminantes, reducción de residuos (“towards the zero waste”) y rehabilitación del medio ambiente tras el cierre minero.

Todos los países tienen retos cada vez más importantes en el desarrollo y el uso de los recursos minerales naturales y en sus interacciones con las compañías mineras internacionales. Esto requiere adoptar mejor planificación territorial, técnicas de exploración, minería y operaciones metalúrgicas, rehabilitación de sitios, reciclado y deposición de residuos, mejorar las oportunidades de empleo para la gente autóctona de áreas mineras y mejorar sus posibilidades sociales, de salud y educacionales.

Un caso de este tipo de explotaciones mineras, basadas en la integración/implicación de la sociedad local en el proyecto minero es la instalación de Cobre Las Cruces S.A. cerca de Sevilla (España). Desde el descubrimiento de una gran masa subterránea de mineral de cobre se iniciaron inversiones en actividades de formación de la sociedad y proyectos de profundo conocimiento del estado medioambiental previo, como una acción a largo plazo, muy posterior a las expectativas de cierre de la instalación proyectada.

La segunda cumbre de Berlín (1999) sobre actividades mineras supuso la concreción de algunos nuevos objetivos. También durante la década aparecieron un número importante de herramientas y prácticas para el desarrollo sostenible que han estado siendo implementadas dentro de las actividades mineras. Las más importantes fueron la aparición de:

- Estándares ISO: Estos proporcionan a las compañías un marco de trabajo para desarrollar los programas de gestión ambiental corporativa y auditar los posibles problemas ambientales.
- Responsabilidad Social Corporativa: Significa integrar dentro del desarrollo minero la responsabilidad social que tienen las compañías respecto a sus trabajadores, sus inversores y suministradores y a las comunidades locales.
- Análisis del ciclo de vida: Requiere un continuo análisis input/output de las operaciones mineras desde la exploración minera a la apertura de mina y a su clausura.
- Eficiencia ecológica: Implica crear más valor por unidad de input, particularmente de energía.

A un nivel práctico las actividades extractivas mineras aún tienen un buen número de temas no completamente resueltos como son:

- Gestión de balsas mineras (antiguas, actuales, proyectos futuros)
- Prevención, control y mitigación del fenómeno de drenaje (ácido o no) de mina
- Estabilización del terreno
- Adecuada gestión del agua en el entorno minero
- Antiguos espacios de abandono minero (gestión, adecuación, restauración, etc)

Evidentemente estos temas no tienen solución universal, lo que no obsta para que deban establecerse unas guías de actuación, basadas en estudios científicos adecuados, para una posible incorporación posterior en la legislación vigente.

### **1.1.2. La minería en Europa**

La minería en Europa tiene una larga historia, con desarrollo de actividades de gran escala desde hace más de veinte siglos. En las últimas décadas, la industria minera de la Unión Europea ha reducido notablemente los impactos negativos a nivel ambiental, debido principalmente al cese de la actividad extractiva. A pesar de la disminución paulatina de las actividades de minería metálica en territorio europeo, las actividades extractivas tienen una gran importancia para la industria de los países miembros de la Unión. Las industrias de transformación de la Unión Europea dependen de una gran cantidad de materias primas, muchas de ellas de procedencia externa. La seguridad en el

suministro de materias primas se está convirtiendo en uno de los temas de alta prioridad. En el caso de las materias primas metálicas, Europa es el máximo consumidor de metales del mundo. Sin embargo Europa sólo es capaz de producir una pequeña fracción (entre un 4 a un 8 % de los metales, según las estadísticas de la última década) de los materiales que necesita.

El crecimiento económico de grandes países en vías de desarrollo, como China e India, que cada día aumentan su demanda de materias primas, hace que aumente la demanda y la presión por el control del mercado de las mismas. Los metales básicos cada día tienen una demanda mayor lo que provoca que algunos como el cobre, aluminio, zinc o níquel hayan llegado a precios récord en los últimos años. Algunos otros minerales y en general los precios de los minerales industriales están siguiendo esta misma tendencia.

Mientras la UE no pueda eliminar este déficit de producción de materias primas minerales se hace necesario el conseguir que, cuando menos, no aumente. Asimismo, la UE debe replantear de nuevo su política de minería, abandonada hace unas tres décadas, para aumentar la exploración y la explotación minera, aunque obviamente bajo el prisma de los criterios de mínima afectación medioambiental.

### **1.1.3. Legislación minera en la Unión Europea**

En los últimos 20-30 años se han producido un gran número de accidentes, con afectación medioambiental, relacionados con la minería. La mayoría de los mismos acontecieron fuera de Europa. Sin embargo, dos eventos ocurridos en los últimos quince años (Aznalcóllar, España, 1998; Baia Mare, Rumanía, 2000) han supuesto un mayor interés dentro de la Unión Europea por los aspectos de seguridad medioambiental en los estados miembros. A nivel legal el cambio más significativo es la aprobación de la Directiva Europea 2006/21/EC dedicada a la gestión de residuos de las industrias extractivas. La Directiva afecta a los residuos que son generados por la prospección, extracción, tratamiento y almacenaje de los recursos minerales y los trabajos de las canteras. Esta directiva ha sido recientemente adaptada por la legislación española mediante el Real Decreto 975/2009.

Uno de los temas más importantes de esta Directiva es la obligación de la existencia de un plan de gestión de residuos que deba:

- a) Prevenir o reducir la producción de residuos y su peligro, en particular considerando :
- La gestión de residuos en la fase de diseño y en la elección del método utilizado para la extracción del mineral y su tratamiento.
  - Los cambios que el residuo extractivo pueda padecer en relación a un incremento en el área superficial y la exposición a las condiciones del suelo.
  - Colocar residuos extractivos dentro de la excavación minera una vez se haya producido la extracción del mineral.
  - Colocar suelo fértil encima de la zona, tras el cierre del vertedero de residuos.
  - Utilizar sustancias de menor riesgo en las plantas de tratamiento mineralúrgico de las materias primas minerales.
- b) Asegurar la disminución de residuos extractivos reciclando, reutilizando o recuperando estos residuos de acuerdo a los estándares ambientales establecidos por la Unión Europea y con las exigencias de esta directiva cuando sea relevante (principio fundamental de la minimización, “towards the zero waste”).
- c) Asegurar la deposición segura a corto y largo plazo de los residuos extractivos.

La Directiva también establece procesos para la información y prevención de accidentes importantes y de las características generales del plan de emergencia. Sin embargo la normativa no contempla ni establece disposición alguna para el caso de la minería abandonada en tiempos pretéritos y que sigue generando cualquier tipo de impacto en el medio ambiente circundante.

## **1.2. Características de los yacimientos metálicos en relación con estudios de geoquímica ambiental**

La meteorización y erosión de un depósito mineral en la superficie terrestre dispersa, de forma natural, sus constituyentes en las aguas, suelos y sedimentos del medio que lo rodea. Allí, los constituyentes pueden ser captados por las plantas y/o los organismos.



Las actividades de procesamiento de minerales y minería modernas emplean una amplia variedad de métodos para prevenir o minimizar efectos ambientales adversos (Dold, B., 2007). Sin embargo, si no se llevan a cabo las prácticas apropiadas para la mitigación y prevención, las actividades mineras y de procesamiento de la mena pueden dispersar una gran cantidad de metales pesados de riesgo potencial para el medio ambiente.

Las características geológicas de los depósitos minerales ejercen un control importante y predecible en las características de base (“fondo geoquímico”) del ambiente natural de las áreas mineralizadas antes de cualquier actividad minera. Una buena comprensión de la geología ambiental de los depósitos mineros, incluyendo parámetros físicos, químicos y aspectos biológicos, es por lo tanto crucial para el desarrollo de prácticas de predicción, remediación y/o mitigación de los efectos sobre el medio.

Independientemente de las clasificaciones de los diversos tipos de yacimientos minerales y con el objetivo final de estudiar los efectos medioambientales, por causas naturales o debidos al laboreo, el aspecto más importante de cualquier yacimiento es la presencia de diferentes asociaciones minerales debidas al proceso geodinámico primario de emplazamiento o a los procesos posteriores que promueven la desagregación de la estructura cristalina y la movilización de los constituyentes en la superficie terrestre. Por ello, distinguiremos unos complejos minerales primarios, habitualmente en equilibrio termodinámico con el proceso de génesis y unos cortejos de minerales secundarios, generalmente en desequilibrio y en formas metaestables, generados en la superficie.

### **1.2.1. Mineralogía primaria de los yacimientos**

Los minerales primarios se definen como aquellos que se generan en las mismas condiciones termodinámicas del yacimiento beneficiable en su globalidad, y por tanto se hallan genéticamente relacionados constituyendo una misma paragénesis mineral. En esta paragénesis se encuentra la mena (mineral o minerales beneficiables, de interés económico) y la ganga (parte no económicamente valiosa, que habitualmente constituye la mayor parte de los residuos mineros). Tanto una como otra presentan unos elementos químicos transferibles y la forma en que puedan potencialmente ser transferidos al medio ambiente circundante, depende de multitud de variables tanto naturales como antrópicas.

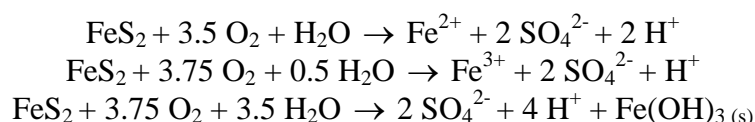
Con un carácter general, la propiedad esencial que determina la mayor o menor movilidad de elementos químicos, - principalmente metales en el medio ambiente -, es la mayor o menor acidez de las aguas que los transportan. El pH de las aguas superficiales, o de aquellas que circulan en la zona no saturada hacia niveles freáticos, queda también controlado por la presencia de minerales susceptibles de oxidarse o disolverse, generando cambios en la acidez o alcalinidad del medio hídrico.

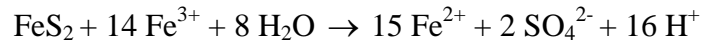
Muchos depósitos minerales que se forman debajo de la superficie terrestre contienen sulfuros debido a su génesis bajo condiciones químicas reductoras. Los sulfuros que se exponen a la erosión y a la minería son inestables en presencia de oxígeno atmosférico o aguas subterráneas. La oxidación de los sulfuros catalizada por bacterias también es bien conocida debido al drenaje ácido de mina (Schippers, A., et al, 2007; Rawlings, DE. and Johnson, DB, 2007). Sin embargo, el nivel de acidez generada es una función compleja dependiente de: a) los sulfuros presentes en el cuerpo mineral, b) su resistencia a la meteorización, c) el contenido en hierro de los sulfuros, d) la presencia mayoritaria de otros elementos como arsénico, e) el agente oxidante (oxígeno, hierro férrico, etc.) y f) el nivel de precipitación de óxidos u otros minerales como resultado del proceso de oxidación.

Los sulfuros de hierro (pirita,  $\text{FeS}_2$ ; marcasita,  $\text{FeS}_2$ ; pirrotina,  $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ ), sulfuros con relaciones metal:azufre  $<1$ , y sulfosales como enargita ( $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ ), generan acidez cuando reaccionan en presencia de oxígeno y agua. Otros sulfuros con relación metal/sulfuro=1, como esfalerita ( $\text{ZnS}$ ), galena ( $\text{PbS}$ ) y calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ) tienden a no producir acidez cuando es oxígeno el agente oxidante. (Nordstrom, K.D., & Alpers, C.N., 1999). Esto es lo que sucede habitualmente en las mineralizaciones de Pb-Zn en las cuales incluso se han reportado valores de pH básicos. (Jennet, J.C. & Wixson, B.G., 1983).

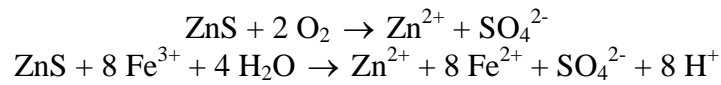
Las siguientes reacciones nos muestran algunos de los mecanismos mediante los que se pueden incrementar la acidez (representada en este caso por los iones  $\text{H}^+$ ) del medio, a partir de los principales sulfuros presentes en yacimientos metálicos:

### **Pirita ( $\text{FeS}_2$ )**

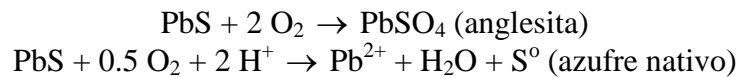




### **Esfalerita (ZnS) y Galena (PbS)**



### **Galena (PbS)**



La oxidación de los sulfuros por el  $\text{Fe}^{3+}$  sucede más rápidamente que si está sólo catalizada por el oxígeno. De este modo, debido a su rol en producir ion  $\text{Fe}^{3+}$  en forma acuosa, las cantidades de sulfuros de Fe presente en un mineral pueden jugar un papel crucial para determinar si se generarán fluidos ácidos durante la meteorización.

La precipitación de óxidos hidratados durante el proceso de oxidación de sulfuros puede llevar a la formación de ácido. De hecho, algunos minerales que no tienen azufre como la siderita ( $\text{FeCO}_3$ ) y la alunita ( $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ) pueden también generar ácido durante la meteorización si precipitan los óxidos de aluminio o especies de hierro hidratadas.

Estos procesos de producción de ácido y precipitación de Fe en muchos casos nos llevan a tener unas coloraciones rojizas en las aguas, uno de los casos más espectaculares que se puede observar de este tipo son las aguas de Río Tinto en Huelva (España).

Si las especies de hierro hidratadas o los óxidos de manganeso que se forman como resultado de la disolución de sus respectivos carbonatos (siderita y rodocrosita) se oxidan entonces se producirá una generación neta de ácido. También una variedad importante de carbonatos de metales, como el de Zn (Smithsonita), y Cu (Malaquita y Azurita) aparecen en la zona oxidada de los depósitos de minerales de sulfuro en climas secos. Estos minerales también son importantes consumidores de ácido. Las reacciones de ácido con minerales de aluminosilicato son una parte bien conocida del proceso de meteorización de las rocas (White et al., 1999). Estas reacciones consumidoras de ácido normalmente producen la liberación de algunos constituyentes en minerales menos reactivos y más estables respecto a reaccionar con ácidos.

### **1.2.2. Mineralogía secundaria**

Los minerales secundarios son aquellos que se forman en o cerca de la superficie terrestre cuando los depósitos minerales son expuestos a la erosión y la alteración por los agentes geodinámicos externos.

Cuando un depósito mineral está expuesto a la erosión y es meteorizado por las aguas superficiales, se suelen producir fenómenos de encostramiento, así como eflorescencias por precipitación de minerales desde la solución agua-roca (o residuo) mineralizada. Algunos ejemplos de minerales comunes en la zona de oxidación secundaria son: óxidos e hidróxidos de hierro (goetita, lepidocrocita, hematita), aluminio (boehmita, gibsitita, diaspora), de manganeso (pirolusita) y/o de cobre (cuprita, tenorita); sulfatos de calcio (yeso) y plomo (anglesita); hidroxisulfatos de hierro, aluminio, potasio, sodio y plomo (alunita, natroalunita, jarosita, natrojarosita, plumbojarosita); arcillas (Caolinita, Halloysita, Dickita); silicatos de manganeso (psilomelano), cobre (Chrysocolla), y zinc (hemimorfita); carbonatos de cobre (malaquita y azurita), zinc (smithsonita), y plomo (cerusita).

Algunos metales que son lixiviados por aguas en la zona no saturada son redepositados como sulfuros en profundidad debido a condiciones reductoras presentes por debajo del nivel freático.

### **1.2.3. Sales secundarias solubles**

Una cantidad compleja de sulfatos solubles, sulfatos hidratados y algunos hidroxisulfatos son los resultados más comunes de la oxidación de sulfuros en el ambiente superficial. Estas sales solubles son de importancia ambiental extrema porque almacenan metales en la fase sólida y pueden suponer una reserva de condiciones de acidez en episodios lluviosos. Estas sales también pueden ser una fuente importante de ión férrico disuelto el cual, cuando se libera, puede suponer la oxidación de sulfuros.

Los sulfatos y los sulfatos hidratados de los elementos mayoritarios, calcio (yeso) y magnesio (epsomita, pickeringita) y de los metales mayoritarios hierro y aluminio (melanterita, copiapita, coquimbita, rhomboclasa, halotriquita, alunógeno, etc.) son generalmente los más abundantes, debido a la presencia de sulfuros de hierro en muchos depósitos minerales y la abundancia del Ca, Mg y Al en las rocas encajantes de los depósitos. La abundancia de sulfatos hidratados de metales pesados como cobre

(calcantita, brocantita), zinc (gummingita, zincosita) y níquel (morenosita) varía dependiendo de la abundancia de estos metales en los sulfuros primarios presentes.



**Figura 1.2.** Formación de eflorescencias salinas en la zona de desembocadura de la rambla del Beal.

Las costras eflorescentes son habituales en las superficies de balsas de residuos mineros y en los drenajes naturales de las aguas mineras. La mineralogía de las sales que se producen puede cambiar con la evaporación progresiva y la consecuente sobresaturación.

#### **1.2.4. Factores climáticos de incidencia en la dispersión de la contaminación minera**

El clima puede sustancialmente afectar a la capacidad de las aguas superficiales para el transporte de contaminantes en el entorno de espacios mineros. En climas secos, las altas tasas de evaporación tienden a aumentar las alcalinidades y las capacidades de regulación del drenaje ácido de las aguas circulando por la mayor parte de tipos de rocas, incluyendo aquellas con bajo contenido de carbonatos (Plumlee, G.S., et al. 1999). En zonas áridas la generación de drenaje ácido de mina queda restringida a puntos localizados y a fenómenos de “splash” hídrico ocurrido en eventos esporádicos. Una gran parte de la precipitación secundaria en dichas áreas está constituida por carbonatos y los mecanismos de capilaridad en los procesos de humectación-secado de suelos, y sedimentos provoca una masiva aparición de eflorescencias sulfatadas. Por el contrario,

en zonas con un clima húmedo y lluvioso, la generación de drenaje ácido de mina es una constante y la precipitación de sulfatos secundarios es el proceso dominante.

### **1.3. El distrito minero de Cartagena-La Unión**

#### **1.3.1. Antecedentes de estudio**

El distrito minero de Cartagena-La Unión es una de las regiones de minería más antiguas de España y Europa. Esta región constituye uno de los distritos mineros más importantes de Europa debido a la extensión de yacimientos de sulfuros de tipo pirita-galena-esfalerita (Fe-Pb-Zn).

La riqueza en Pb y Zn de la región hizo posible la explotación de ellos desde tiempos de los fenicios y los cartagineses. La actividad minera empezó en el siglo III antes de Cristo (Orejas y Antolinos, 2001). Sin embargo, esta actividad sólo fue importante durante determinados períodos. En la época del imperio romano, la producción de Pb llegó a tener máximos de 45000 toneladas por año durante el siglo II y I antes de Cristo (Moreno-Grau et al., 2002; Martín Camino, 1996). Más tarde, entre 1840 y 1930 la minería en Cartagena-La Unión llega a sus máximos niveles de explotación. Finalmente, hubo otro período importante de explotación entre 1953 y 1991 debido a la mejora de los procesos hidrometalúrgicos. La aparición de las técnicas de flotación permitió tener un mayor porcentaje de recuperación y mantener las producciones medias de Pb y Zn durante los siglos XIX y XX. (Linares-Martínez, F., 2005).

Debido la larga historia minera de esta zona la mineralogía y la geología de esta zona minera ha sido ampliamente estudiada. Los primeros estudios geológicos publicados en esta zona son los trabajos del ingeniero Amalio Maestre “Ojeada geognóstica y minera sobre el litoral mediterráneo, desde el Cabo de Palos hasta el Estrecho de Gibraltar” en 1850. El mismo año fue también publicado un estudio de José Monasterio titulado “Sobre el estado de la industria minera y metalúrgica de Cartagena al finalizar el año 1845”. El mismo autor también publicó en 1850 otro trabajo llamado “Minería de Cartagena”. En 1868, un importante estudio regional fue llevado a cabo por el ingeniero de minas Federico de Botella y Hornos “Descripción geológico y minera de las provincias de Murcia y Albacete”. En 1872, aparece el estudio de Manuel Malo de

Molina “Bosquejo minero de la Sierra de Cartagena”. En 1876 aparece el estudio de Alfredo Mássart “Descripción de los yacimientos metalíferos del distrito de Cartagena”. Después de estos estudios podemos considerar como uno de los mas importantes trabajos realizados en la zona el trabajo de Ricardo Guardiola, en su importante estudio “Estudio metalogénico de la Sierra de Cartagena” publicado en 1927, que constituye la síntesis más importante de la geología y la minería hecho en la zona hasta ese momento. En 1929 se publica el trabajo de los ingenieros Rolandi y Templado “Catálogo de los criaderos de zinc del distrito minero de Murcia”. Finalmente en 1963 la tesis doctoral de Maria Teresa Estevan Senís realiza un estudio de los aspectos económicos y sociales durante esta primera parte de la explotación minera en el siglo XIX y principios del XX y las razones de la detención de la misma.

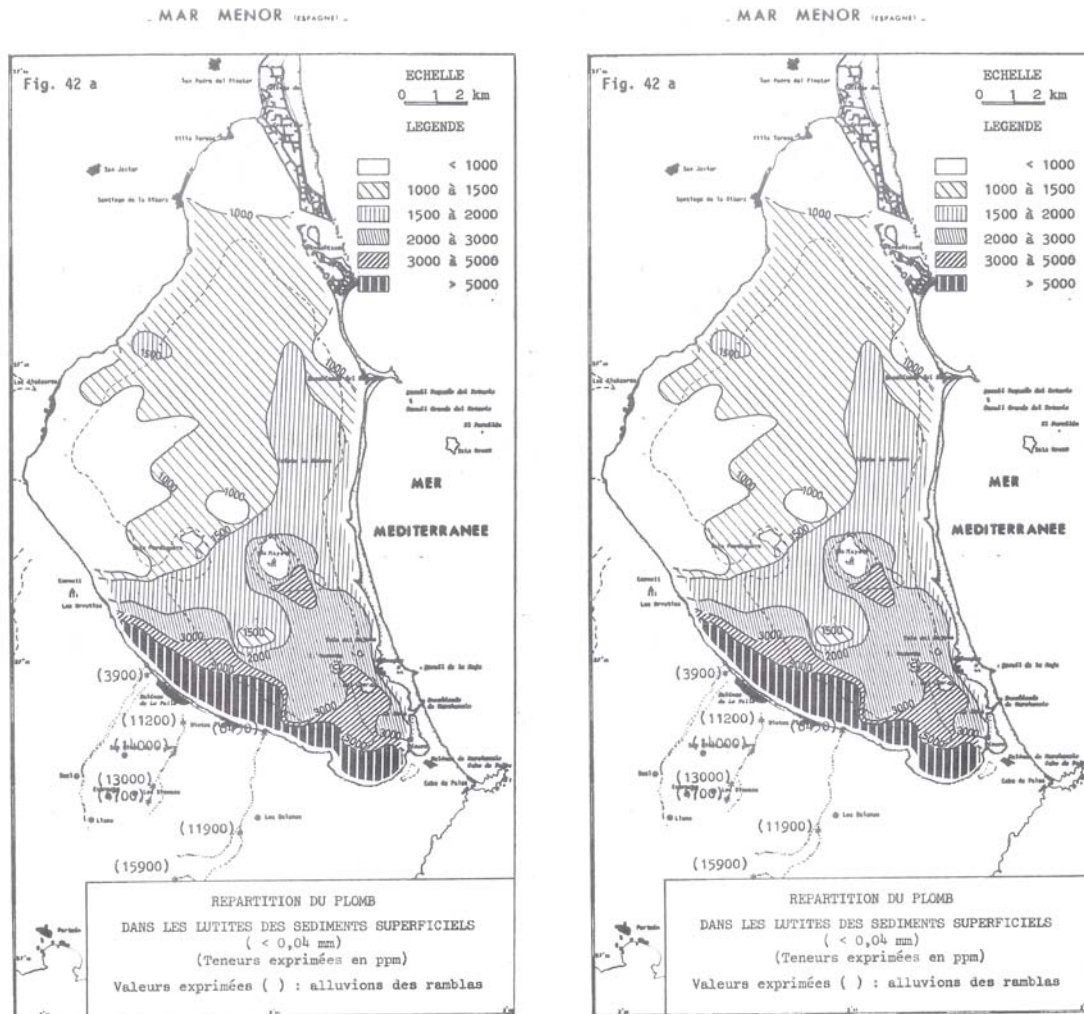
**Tabla 1.1.** Cantidades de mineral extraído y plomo metal obtenido en la Sierra de Cartagena entre los años 1867-1876 (Extraído de Estevan Senís, 1964)

Año	Mineral (Tm.)	Nº Orden provincia	% España	Metal	Nº Orden provincia	% España
1867	260889	1º	70.93	22604	2º	31.58
1868	222344	1º	64.15	16957	3º	23.29
1869	164513	1º	52.78	12057	3º	14.40
1870	206448	1º	57.61	26971	1º	31.71
1871	283952	1º	66.25	33069	1º	35.94
1872	231580	1º	56.72	28420	1º	27.99
1873	118782	1º	46.57	17753	3º	17.80
1874	132568	1º	46.04	15908	3º	14.97
1875	184744	1º	54.64	30988	2º	25.89
1876	221238	1º	58.28	34375	2º	26.96

En la última mitad del siglo XX, con la reactivación de la actividad minera de la zona, una cantidad importante de nuevos estudios fueron realizados con la colaboración importante de muchos geólogos europeos. Las publicaciones acerca de la geología, mineralogía y metalogenia son abundantes: las publicaciones más relevantes son las de Friedrich (1962, 1964), Urban (1968), Pavillon (1966, 1969 y 1972), Alabert (1973), Oen (1974), Espinosa et al. (1974), Oen et al. (1975), Ovejero et al. (1976), Kager (1980), Amorós et al. (1981), Lunar et al. (1982), Lopez & Lunar (1983), Arribas (1984) y López García (1985). También durante este período una importante cantidad de tesis

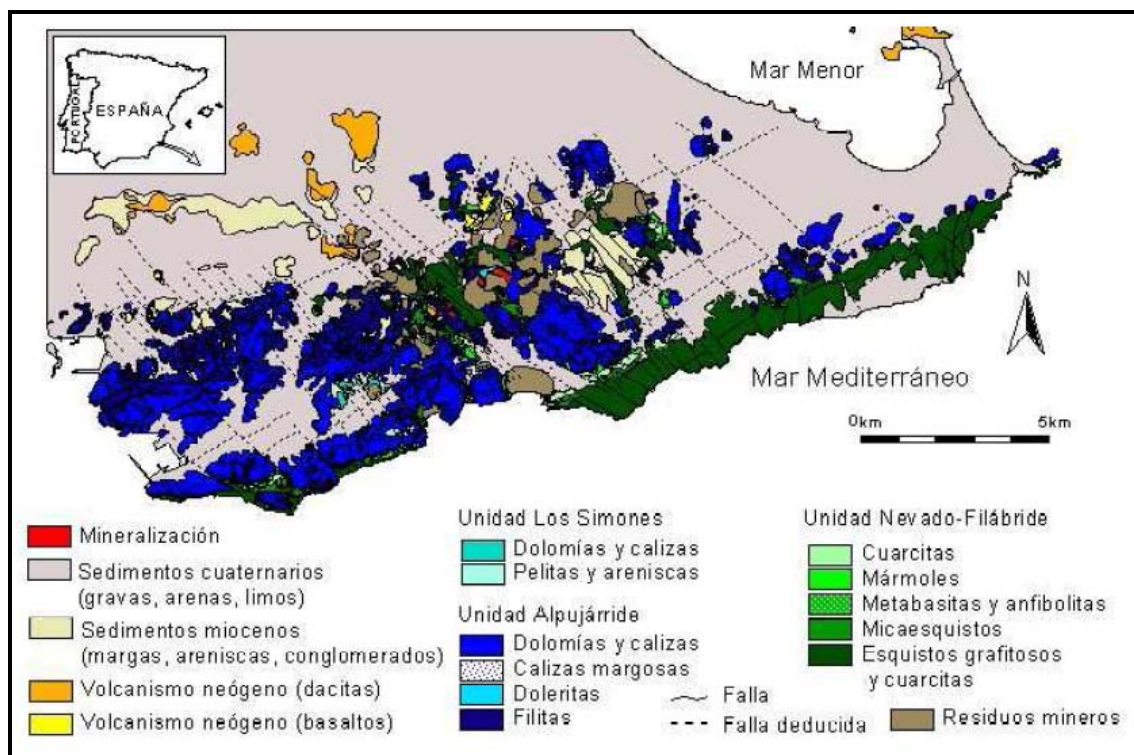
doctorales fueron realizadas comentando aspectos de la geología, mineralogía y metalogenia de la zona. Las más importantes fueron: La tesis de Pavillon, defendida en la Universidad de París en 1972 “Paleogeographies, volcanisms, structures, mineralisations plombo zinciferes et heritages dans l’Est des Cordilleres Betiques (Zones internes)”, la tesis de Alabert presentada en la Universidad de Nancy en 1973 “La province plombozincifere des cordilleres betiques (Espagne meridional). Essai typologique”, la tesis de Kager, presentada en la Universidad de Ámsterdam en 1980 “Mineralogical investigations on sulfides, Fe-Mn-Zn-Mg-Ca carbonates, greenalite and associated minerals in the Pb-Zn deposits in the Sierra de Cartagena, province of Murcia, S.E. Spain”, la tesis de López García presentada en la Universidad Complutense de Madrid en 1985 “Estudio mineralógico, textural y geoquímica de las zonas de oxidación de los yacimientos de Fe, Pb, Zn de la Sierra de Cartagena, Murcia”. También es muy importante la tesis de Simmoneau “Mar Menor: Evolution sédimentologique et géochimique recente du remplissage” presentada en 1973 en la Universidad de Toulouse. Esta tesis es probablemente una de las primeras tesis acerca de la geología ambiental de los depósitos minerales.





**Figura 1.3.** Mapas de distribución de Plomo y Cinc en el Mar Menor donde se pueden ver las máximas acumulaciones en la desembocadura de las Ramblas de la sierra minera (Extraídos de Simmoneau, J., 1973)

La mineralogía y la geología de esta zona minera han sido ampliamente estudiadas y existen diversas teorías acerca de la génesis de la mineralización. Algunos autores como Friedrich (1962, 1964), Graeser & Friedrich (1970), Espinosa et al. (1974), Oen et al. (1975), Arribas (1980) y Arribas et al. (1995) proponen un único proceso de mineralización terciaria. Por otro lado, Urban (1968), Pavillon (1969, 1972), Alabert (1973), Ovejero et al. (1976), Ovejero (1980) y Manteca & Ovejero (1992) sugieren un proceso metalogénico de varias etapas a partir de mineralizaciones previas de los períodos triásico y paleozoico.



**Figura 1.4.** Mapa geológico de la Sierra de Cartagena-La Unión (Extraído de Robles-Arenas et al., 2006)

Estos dos grupos importantes de estudios se realizaron durante los períodos de mayor actividad minera, primero entre 1840 y 1930, y entre 1960 y 1990. También debido al crecimiento de la conciencia ambiental y la aparición del concepto de riesgo ambiental y potencialidad tóxica de la actividad minera se han emprendido diversos proyectos y trabajos en los últimos años, muchos de ellos todavía en curso de realización.

Entre las tesis doctorales hay que destacar la tesis doctoral de García, C., (2004) “Impacto y Riesgo Ambiental de los Residuos Minero-Metalúrgicos de la Sierra de Cartagena-La Unión (Murcia-España)” donde se realiza un estudio exhaustivo de las estructuras mineras, los pozos mineros y sus aguas. También se hizo una primera clasificación de los diferentes tipos de residuos mineros presentes en la zona. La tesis doctoral de Robles Arenas, V.M., (2007) “Caracterización hidrogeológica de la Sierra de Cartagena-La Unión (SE de la Península Ibérica). Impacto de la minería abandonada sobre el medio hídrico” también hace un estudio sobre la caracterización de las aguas mineras de la zona y su posible polución debido a la actividad minera. En ella se realiza también un modelo hidrogeológico conceptual aplicable al distrito minero.

Aparte de estos dos trabajos, básicamente de carácter hidrológico y ambiental, se han realizado otros para evaluar los impactos sobre el medio biológico. La tesis de

Marin-Guirao, L., (2007) “Aproximación ecotoxicológica a la contaminación por metales pesados en la laguna costera del Mar Menor” evalúa la movilidad y la biodisponibilidad de los metales presentes en los sedimentos del Mar Menor y demuestra que ni una ni otra son muy importantes salvo la excepción que se produce en las desembocaduras de las ramblas mineras durante períodos de lluvias torrenciales que provocan una movilización importante de metales con potencial toxicidad para algunas especies marinas. La tesis de Conesa, H.M., (2005) “Restauración/estabilización de suelos contaminados por metales pesados como consecuencia de la actividad minera en la zona de Cartagena-La Unión” estudia la posibilidad de utilizar plantas autóctonas para la restauración y estabilización de los suelos contaminados.

Igualmente se han realizado trabajos de tesis metodológicas basadas en el uso de técnicas analíticas en el entorno minero, aplicadas a casos concretos. La tesis de Martínez Pagán, P. (2006) se centra en el uso de diferentes técnicas de prospección geofísica para estimar la cantidad de metales presente en las balsas mineras. Los trabajos de Marguá, E. (2006) y Sánchez-Bassols, M. (2008) tratan de la optimización de algunas técnicas analíticas para el análisis de la dispersión de los metales alrededor de zonas mineras, así como de su especiación, tanto en muestras de la Sierra Minera y ramblas como de sedimentos del Mar Menor.

Sin embargo, en ninguno de estos estudios, ya sea los de corte más clásico centrados en los aspectos mineralógicos y geológicos como aquellos de un cariz más ambiental se detallan aspectos de la distribución y la dinámica de los metales en la zona no saturada y los posibles riesgos de su movilidad.

### **1.3.2. Los yacimientos mineros de la Sierra de Cartagena-La Unión**

El distrito minero de Cartagena-La Unión constituye una excepcional concentración de metales (7 millones de toneladas de Pb+Zn, 64 millones de toneladas de Fe; Manteca y Ovejero, 1992), que lo destaca ampliamente de otros distritos mineros. Aparte de su importancia como anomalía geoquímica, los yacimientos de este distrito constituyen un llamativo ejemplo de anomalía mineralógica, por la presencia de una gran variedad de minerales. Entre las características más llamativas de los minerales, aparte de la presencia de greenalita, también están las pseudomorfosis de pirrotina. Así piritita, marcasita, blenda y galena suelen presentarse con un hábito lamelar, en forma de “rosas”. Otro carácter muy habitual es la presencia de recubrimientos de siderita sobre

los sulfuros y los de calcedonia sobre cuarzo. Otro rasgo característico en la zona es la enorme abundancia y variedad de aspectos que presenta la baritina, desde el blanco, al naranja, pasando por el azulado. A escala microscópica, entre las características más peculiares tenemos la tonalidad de coloración de las blendas, en función del contenido de Fe, las exudaciones de calcopirita y estannina en la blenda, la pseudomorfosis de siderita por magnetita y los entrecrecimientos de ambas, así como la presencia completa de los términos extremos de la serie isomorfa de carbonatos de Fe-Zn-Mn.

Tanto por parte de la Diputación de Murcia como en alguna de las publicaciones citadas ya previamente (García, C., 2004) se han inventariado puntos o espacios que por su rareza geológica y excepcionales condiciones de observación tienen un gran valor didáctico o importancia para la interpretación y comprensión geológica de los yacimientos de la zona y de la interpretación histórica de la actividad minera. Se citan afloramientos naturales como antrópicos debido a las explotaciones mineras.

Entre los naturales, como más característicos de la zona, cabe citar los siguientes ejemplos:

- Montera de hierro o “gossan” de La Crisoleja, en la parte central de la sierra entre La Unión y Portmán, que fue la principal base de la minería del hierro de la sierra.
- Domo subvolcánico de segundo carbonato, cerca de La Crisoleja, con las alteraciones hidrotermales y mineralizaciones asociadas.
- Cuello volcánico o “neck” en el collado de la Cuesta de Las Lajas.
- Brechas hidrotermales o “breccia pipe” con mineralización de estaño de la subida a la Cuesta de Las Lajas.
- Afloramiento oxidado del “manto piritoso” en la subida a la Cuesta de Las Lajas.
- Ventana tectónica de la Cala del Caballo, al oeste de Portmán. Se observa la superficie de cabalgamiento y mineralizaciones de Fe y barita en los mármoles.
- Cabezo de San Ginés de la Jara, de gran interés estratigráfico, pues en él se encuentra el estratotipo de la Unidad Alpujárride Inferior denominada precisamente Unidad de San Ginés. En este cerro abundan las mineralizaciones de manganeso, que dieron lugar a una importante actividad minera en esa zona.

- Ventana tectónica del Collado de Atamaría. Se pueden observar pliegues y la discordancia local entre mármoles y cuarcitas nevado-filábrides por disarmonía de plegamiento.
- Surgencia de aguas de mina en la Rambla de La Crisoleja, altamente mineralizadas con precipitación de sales minerales de llamativos colores.

Entre los segundos merecen destacarse los siguientes:

- El filón de La Raja en el famoso Cabezo Rajao, al oeste de La Unión, mina emblemática del distrito. Observación de la estructura del filón y de la alteración hidrotermal de la roca encajante.
- Corta Brunita, que permite una magnífica observación del “manto piritoso”, con gran variedad mineralógica, donde se han encontrado minerales únicos en España y un gran lago de aguas ácidas.



**Figura 1.5.** Vista parcial de corta Brunita con el lago de aguas ácidas en el fondo de la corta.

- Explotaciones de estaño de la Cuesta de Las Lajas, con mineralizaciones del tipo “wood tin” o “estaño leñoso”.
- Corta Emilia, excavación espectacular donde aflora el manto de los silicatos o manto de greenalita, paragénesis mineral casi única en el mundo.
- Corta San Valentín, con su “gossan” o montera de óxidos de gran interés mineralógico.

- Corta Sultana, que es un ejemplo raro de yacimiento Pb-Zn en el Mioceno, con una espectacular brecha de falla mineralizada.

**Tabla 1.2.** Especies minerales presentes en los yacimientos de la Sierra de Cartagena

Elementos/ sulfuros y sulfosales	Óxidos	Carbonatos/ sales haloideas	Sulfatos/ fosfatos y arseniato	Silicatos
Azufre	Anatasa	Anquerita	<b>Alunita</b>	Bertrandita
Cobre nativo	Casiterita	Aragonito	Argentojarosita	Calcedonia
Plata nativa	Calcofanita	Azurita	<b>Anglesita</b>	<b>Caolinita</b>
Argentita	Coronadita	Auricalcita	Baritina	<b>Clorita</b>
<b>Arsenopirita</b>	Criptomelana	<b>Calcita</b>	Beudantita	Crisocola
<b>Blenda</b>	<b>Goethita</b>	<b>Cerusita</b>	Calcantita	Cronstedtita
Bornita	<b>Hematites</b>	Cincosiderita	Celestina	<b>Cuarzo</b>
Bournonita	Heterolita	Dolomita	<b>Epsomita</b>	Amatista
Boulangerita	<b>Magnetita</b>	Fosgenita	Fibroferrita	Dickita
<b>Calcopirita</b>	Martita	Hidrocincita	<b>Goslarita</b>	Halosita
Calcosina	Minio	Malaquita	<b>Jarosita</b>	Hemimorfita
Cinabrio	Platnerita	Manganosiderita	Linarita	Jaspe
<b>Covellina</b>	Pirolusita	Rodocrosita	Melanterita	hematítico
Discrasita	Psilomelana	Siderita	Natroalunita	Greenalita
Estannina	Romanechita	Zn-Mn-siderita	Natrojarosita	Metahalloysita
Estefanita		<b>Smithsonita</b>	<b>Plumbojarosita</b>	Mg-
Estibina			<b>Yeso</b>	minessotaita
<b>Galena</b>		<b>Halita</b>		Ópalo
Greenockita		Embolita	Arrojadita	Nontronita
Hawleyita		Querargirita	<b>Clinoclasa</b>	Talco
Marmatita		Fluorita	Escorodita	
<b>Marcasita</b>			Farmacolita	
<b>Pirita</b>			Hinsdalita	
Pirrotina			Ludlamita	
Tetraedrita			Mimetita	
			Piromorfita	

Plumbogummita

Svanbergita

Vivianita

---

Los depósitos más importantes de la Región de Murcia así como los del distrito minero de Cartagena-La Unión están relacionados con los procesos magmáticos que han tenido lugar a lo largo de la historia geológica de la Cuenca Bética. La formación de la Sierra de Cartagena está asociada a la segunda etapa magmática, y más concretamente a la fase hidrotermal consecuente con ella, también se asocian a esta fase la mayor parte de los yacimientos polimetálicos (Pb, Ag, Zn, Cu, Fe, Mn, Ba, Sn) de la región. Las rocas subvolcánicas calcoalcalinas potásicas, presentes tanto en el área de Mazarrón como en el norte de la Sierra de Cartagena, aparecen localmente afectadas de una fuerte alteración hidrotermal, que generalmente coinciden con la presencia de mineralizaciones metálicas.

La zona minera de Cartagena-La Unión es una superficie rectangular, alargada en dirección noreste-suroeste, de unos 10 x 5 km, que encierra la mayor acumulación de Pb-Zn de las Béticas y una de las principales de la Península Ibérica. Después de unos siglos de abandono de la actividad minera, a partir de 1839 se produce un importante despegue de la minería, y en sólo unos pocos años se denuncian más de 1500 minas en la Sierra minera de Cartagena-La Unión.

En dicha región se distinguen, bajo un punto de vista geológico-estructural, los siguientes tipos de mineralizaciones (Manteca y Ovejero, 1992):

- Los mantos: masas y cuerpos estratoides.
- Disseminaciones en el Mioceno.
- Estructuras filonianas.
- Stockworks y filones asociados a las vulcanitas.

#### *Los mantos*

Los “mantos” son la mineralización de amplia extensión que ha permitido el desarrollo de las grandes explotaciones a cielo abierto. Hay dos tipos de mantos: 1er manto y 2º manto. Ambos son cuerpos estratoides, constituidos en unos casos por masas de greenalita-magnetita con sulfuros dispersos (“manto de silicatos”) y en otros, por

sulfuros diseminados, en hiladas o masivos, dentro de una formación clorítica (“manto piritoso”):

- a) “Manto” superior o “1er. Manto”: Se sitúa a la base del paquete carbonatado de la unidad de S. Ginés, asociado espacialmente a las doleritas. Aparece en la zona central (Emilia-S. Valentín- Tomasa), sobre un área de unos 10 km<sup>2</sup>. Fuera de dicha zona, sólo se le encuentra en la zona este y en alguna pequeña zona aislada. Los mayores espesores se han dado en la zona de S. Valentín-Emilia, entre 40 y 80 m., mientras que en la zona este son del orden de los 20 m.
- b) “Manto” inferior o “2º manto”: Se sitúa al nivel de los mármoles del Nevado-Filábride. Aparece sobre un área muy extensa del orden de 40 km<sup>2</sup>, de forma aproximadamente elíptica, con su eje mayor según la dirección NNE-SSO y centrada sobre la zona de Sancti-Spíritus (cantera San Valentín). Este cuerpo tiene un carácter estratiforme, concordante con las rocas encajantes y con sus estructuras de esquistosidad y plegamiento. Los espesores varían normalmente entre 3 y 25 m., en aparente relación en unos casos con estructuras de plegamiento y en otros casos con fracturas.
- c) Paragénesis minerales de los “mantos”: Los “mantos” de la Sierra de Cartagena presentan dos tipos principales de asociaciones minerales primarias:
  - Paragénesis 1: Asociación clorita-sulfuros-carbonatos-sílice (“manto piritoso”)
  - Paragénesis 2: Asociación greenalita-magnetita-sulfuros-carbonatos-sílice (“manto de silicatos o de magnetita)

La paragénesis 1, a la que corresponde por ejemplo el yacimiento de Los Blancos (2º manto), consta de: pirita, blenda, galena, marcasita y localmente pirrotina como sulfuros principales; y como accesorios: calcopirita, arsenopirita, tetraedrita y estannina. Entre los carbonatos se encuentra principalmente la siderita, con variedades conteniendo Zn y Mn.

La paragénesis 2, desarrollada principalmente en los depósitos del área Emilia-San Valentín-Tomasa, consta como minerales principales de greenalita (y especies afines a ésta, como la Mg-minesotaita) y de clorita. Sigue en orden de abundancia la magnetita. Los sulfuros, dispersos dentro de la matriz silicatada, son galena, blenda,



pirita, marcasita y accesoriamente, calcopirita. A modo de inclusiones están presentes también tetraedrita y estannina.

### **1.3.3. Desarrollo de la minería en el distrito de Cartagena-La Unión**

El distrito de Cartagena-La Unión, entre 1860 y 1900, producía como promedio el 24 % de la producción de plomo de España, uno de los mayores productores de plomo del mundo en la época. En la década de 1840 comienza la explotación intensiva de los depósitos de la Sierra de Cartagena-La Unión. El hecho de estar en un emplazamiento costero facilitó la comercialización de este mineral de forma rápida y barata. Esto provocó que en 1839, se ampliasen las labores de explotación en el Cabezo Rajao, aprovechando las iniciales explotaciones romanas. En el siglo XIX, se aprovecharon inicialmente los recursos que se podían extraer con mayor facilidad entre los que se hallaban los escoriales y escombreras antiguas procedentes de la minería romana, que aún contenían una importante ley en plomo. Ezquerro del Bayo (1850) estima en unas 550.000 toneladas la masa de escorias de fundición romanas conocidas en la zona de Cartagena, con leyes entre el 10 y 15 % de Pb. La invención del horno de fundición atmosférico en 1846 facilitó extraordinariamente el beneficio de estos materiales. A finales de 1850 había 51 hornos de este tipo en el distrito de Cartagena.

A partir de 1850 se desarrollan más las explotaciones subterráneas y comienzan a beneficiarse los minerales sulfurados, que aparecen por debajo de las zonas de oxidación, normalmente a profundidades por debajo de los 30 o 40 m.

Para el beneficio del plomo se desarrolló una industria dedicada a la fundición de los minerales. La facilidad que tiene el beneficio del plomo, debido a su bajo punto de fusión, hizo que aumentase mucho el número de fundiciones, que se situaron preferentemente en Cartagena, La Unión y Portmán. La necesidad de mezclar las menas con otras de mayor ley para mejorar los lechos de fusión hizo que desde un principio se recibieran minerales de otras provincias.

Durante la segunda mitad del siglo XIX y el principio del XX hubo explotaciones minifundistas de empresas principalmente nacionales aunque en el último cuarto del siglo XIX se empezó a introducir alguna empresa extranjera. Tras unos años de cierta inactividad y después de la Guerra Civil, nuevos elementos ayudaron a salir a la minería de la zona de su letargo. Uno muy importante fue la introducción de la tecnología de flotación y la mejoría en las técnicas de extracción.

Todo ello produjo un cambio en el laboreo y la demanda, por otra parte, sufrió una importante alza, gracias al inicio de la Segunda Guerra Mundial y el crecimiento económico europeo de los años 50 y 60, que permitió recuperar el tono de las explotaciones. La Sociedad Minero-Metalúrgica Peñarroya fue completando a lo largo de muchos años la adquisición de la mayor parte de las pequeñas explotaciones que estaban en actividad o estaban literalmente abandonadas, hasta hacerse con la práctica totalidad de la Sierra de La Unión.

La actividad de obtención del metal se desarrollaba en la planta remozada de Santa Lucía, y se multiplicó extraordinariamente con la construcción a mediados de los años 50 del lavadero de mineral Roberto, en Portmán, que permitió mantener a la empresa el primer puesto de la producción nacional de plomo y con importantes producciones de cinc durante las tres siguientes décadas.

Sin embargo, la economía minera de la zona empezó un periodo de decadencia a finales de los años 80, debido a la crisis del sector del plomo, la salida de sus principales accionistas, los Rothschild, y la acumulación de pérdidas. Peñarroya España fue liquidada en 1989 y todos sus activos mineros fueron transferidos a una nueva sociedad, Portmán-Golf, interesada en las posibilidades urbanísticas de la zona más que en la actividad extractiva, aunque un alza inesperada en el precio del cinc permitió mantener la explotación un corto período de tiempo, hasta 1991.

## 1.4. Referencias

Alabert, J. 1973. La province plombo-zincifere des cordilleres betiques (Espagne meridional). Essai Typologique. These Univ. Nancy. 148 pp.

Amoros, J.L., Lunar, R. and Tavira, P. 1981. Jarosite: A silver bearing mineral of the gossan of Río Tinto (Huelva) and La Unión (Cartagena). Mineralium Deposita. 16: 205-213.

Arribas Rosado, A. y Arribas Moreno, A. 1995. Caracteres metalogénicos y geoquímica isotópica del azufre y el plomo de los yacimientos de minerales metálicos del sureste de España. Bol. Geol. y Min. de España. Vol. 106-1. 23-62 pp.

Arribas, A. 1980. Distribución geoquímica de los elementos traza de los yacimientos españoles del tipo BGPC. Fundación Juan March. Madrid. Serie Universitaria. V 146. 54 pp.

Arribas, A., Moro, M.C., Ovejero, G. y Santiago, L. 1984. El Sn asociado al subvolcanismo neógeno de La Crisoleja, Sierra de Cartagena(cordilleras béticas). I Congreso Español de Geología, tomo II, pp 403-414.

Botella y Hornos, F., 1868. Descripción geológica y minera de las provincias de Murcia y Albacete. Imp. Colegio nacional de Ciegos y Sordomudos. Madrid.

Bravo-Villasante, F. 1912. Criaderos de Hierro de España. Reseña histórica. Memorias del Instituto Geológico de España. Madrid. Pp. 127-192.

Conesa, H. M., 2005. Restauración/estabilización de suelos contaminados por metales pesados como consecuencia de la actividad minera en la zona de Cartagena-La Unión. Tesis doctoral. Universidad Politécnica de Cartagena. 293 pp.

Directive 2006/21/EC of the European Parliament and of the Council of 15 March 2006 on the management of waste from extractive industries and amending Directive 2004/35/EC.

Dold, B., 2007. Sustainability in metal mining: from exploration, over processing to mine waste management. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 7, (4), 275-285.

Espinosa-Godoy, J., Martín-Vivaldi, J. M., Pérez-Rojas, A. 1974. Mapa geológico de España 1:50000, 978. Llano del Beal. Inst. Geol. Minero España, Madrid.

Estevan Senis, M.T. 1963. La Sierra de Cartagena: 1840-1919. Economía y aspectos sociales. Tesis Doctoral. Universidad de Valencia. 448 p.

Ezquerro del Bayo. 1850. On the Geology of Spain. *Quarterly Journal of the Geological Society*, 6, 406-413.

Freitas, H., Prasad, M.N.V., Pratas, J. 2004.

:

Environmental implications. *Environment International* 30 (1), pp. 65-72.

Friedrich, G. 1962. Über ein dem Greenalit maestebendes mineral der Serpentinegruppe aus den subvulkanischen hydrothermalen Erzvorkommen der Sierra de Cartagena in Spanien. *Beitr. Mineralogie Petrographie*, v.8, pp.189-198.

Friedrich, G. 1964. Lagerstättenkundliche untersuchungen an der erzvorkommen der Sierra de Cartagena in Spanien. *Geol. Jahrb. Beiheft* 59, 108pp.

García, C. 2004. "Impacto y riesgo ambiental de los residuos minero-metalúrgicos de la sierra minera de Cartagena-La Unión (Murcia-España)". Tesis doctoral. Universidad Politécnica de Cartagena. 424 pp.

Graeser S, Friedrich G 1970. De l'âge et de la genese des gisements plombo-zinciferes de la Sierra de Cartagene, en Espagne. *Mineral Deposita*, 5, 365-374.

Guardiola, R. 1927. Estudio metalogénico de la Sierra de Cartagena. Mem.Inst. Geol. Min. España, 33, 564 págs.

Jennett, J.C. & Wixson, B.G. 1983. Geochemistry, mining and the environment. Minerals and the environment, 5, 39-53.

Kager, P.C.A. 1980 Mineralogical investigations on sulfides Fe-Mn-Zn-Mg-Ca carbonates, greenalite and associated minerals in the Pb-Zn deposits in the Sierra de Cartagena, province of Murcia, S.E.Spain. Thesis University Amsterdam. GUA papers of geology series 1,num.12.

Linares Martínez, F. Juegos de estrategia y consecuencias inintencionadas: un modelo con resultados perversos de la crisis de la minería de Cartagena-La Unión\* Papers Journal 2005; 75: 36-61.

López García, J.A. 1985. Estudio mineralógico, textural y geoquímico de las zonas de oxidación de los yacimientos de Fe, Pb, Zn de la Sierra de Cartagena, Murcia. Tesis depto. Crist.y Mineralogía, Univ.Complutense. Madrid.

Lopez Garcia, J.A. y Lunar, R. 1983. Estudio textural y geoquímico de la zona de alteración de "El Estrecho de San Ginés" (Sierra de Cartagena, Murcia). Bol. Soc.Española de Mineralogía. 7: 243-248.

Lunar, R., Manteca, J.I., Rodríguez, P. y Amorós, J.L. 1982. Estudio mineralógico y geoquímico del gossan de los depósitos de Fe, Pb, Zn de La Unión (Sierra de Cartagena). Bol.Geol.y Min. T.XCIII-III, pp.244-253.

Maestre, A. 1850. Ojeada geognóstica y minera sobre el litoral mediterráneo, desde el Cabo de Palos hasta el Estrecho de Gibraltar. Anales de Minas, tomo IV, p. 145

Malo de Molina, M. 1872. Paseo minero a la Sierra de Cartagena. Cartagena Ilustrada. 6.

Manteca J.I. y Ovejero G. 1992 Los yacimientos Zn, Pb, Ag - Fe del distrito minero de La Unión - Cartagena, Bética Oriental. Edit. C.S.I.C, Col. Textos Universitarios, nº15, pp.1085-110.

Marguí, E. 2006. Analytical methodologies based on X-Ray Fluorescence Spectrometry and Inductively Coupled Plasma Spectroscopy (ICP) for the assessment of metal dispersal around mining environments. 255 pp.

Marin-Guirao, L. 2007. Aproximación ecotoxicológica a la contaminación por metales pesados en la laguna costera del Mar Menor. Tesis doctoral. Universidad de Murcia. 190 pp.

Martín Camino, M. «Del final de la Edad de Bronce al Mundo Bizantino». En Tornel Cobacho, C. (coord.). Manual de Historia de Cartagena. Murcia: Universidad de Murcia. 1996.

Martínez Pagán, P. 2006. Aplicación de diferentes técnicas no destructivas de prospección geofísica a problemas relacionados con contaminación ambiental producida por diferentes actividades antrópicas en la Región de Murcia. Tesis doctoral. Universidad Politécnica de Cartagena. 476 pp.

Massart, A. 1876. Descripción de los criaderos metalíferos del Distrito de Cartagena. Revista minera, 64-69.

Monasterio y Correa, J. 1850. Industria minera de Cartagena. Revista minera. Pp. 141-148, 165-175, 417-428.

Moreno-Grau, S., Cascales-Pujalte, J.A., Martínez-García, M.J., Angosto, J.M. Moreno, J., Bayo, J., García-Sánchez, A., Moreno-Clavel, J. Relationships between levels of lead, cadmium, zinc and copper in soil in settleable particulate matter in Cartagena. Water, Air and Soil Pollution 2002; (137) 365-383.

Nordstrom, D.K., & Alpers, C.N. 1999. Geochemistry of acid mine waters; in Plumlee G.S. and Logsdon, M. J. (eds.) The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits,

Part A. Processes, Techniques, and Health Issues: Society of Economic Geologists, Reviews in Economic Geology, v.6A. pp. 133-160.

Oen IS, Kager P, Kieft C (1974) Hawleyite and greenockite in ores from Los Blancos, Sierra de Cartagena, Spain. N Jb Miner Mh 11: 507–513.

Oen, I.S., Fernandez J.C. y Manteca J.I. 1975. The Lead-Zinc and associated ores of La Unión, Sierra de Cartagena, Spain. Econ.Geol.v.70,pp.1259-1278.

ONU (Organización de las Naciones Unidas). 1994. Environmental management of mine sites. United Nations Environmental Programme. 339 pp.

Orejas, A. y Antolinos, J. A., 2001: “Les mines de la Sierra de Cartagena”, Atlas Historique des Zones Minières d’Europe, Bruxelles, Dossier II, p. 1-14.

Ovejero G., Jacquin J.P. y Servajean, G. 1976. Les mineralisations et leur contexte geologique dans la Sierra de Cartagena (Sud-Est de L`Espagne). Bull. Soc. Geol. France XVIII, pp. 613-633.

Ovejero, G. 1980. Volcanismo preorogénico y tardiorogénico y mineralizaciones asociadas (Fe, Pb, Zn, Ag, Mn, Ba, Sn), Cartagena, Cordilleras Béticas, España. 26 th Inst. Geol. Cong. Paris. p.982 (abstract)

Pavillon, M. J. 1966. Sobre el paso lateral del Trías de «cobertera» al Trías metamórfico de la región oeste de Cartagena (Cordillera Bética, España). Not. y Como Inst. Geol. Min. España, 91, 79.

Pavillon, M. J. 1969. Analyses stratigraphique et tectonique dans les sierras de Carthagene et de Portman, Espagne. Contribution a l'histoire paléogéographique des zones internes des Cordilleres Bétiques. Rev. Géogr. phys. Géol. dynam., 11,77-100.

Pavillon, M.J. 1972. Paleogeographies, volcanismes, structures mineralisations plombo-zinciferes et heritages dans l'Est des Cordilleres Betiques (Zones internes). Thèse Université Paris, 623pp.

Plumlee, G.S., Smith, K.S., Montour, M., Ficklin, W.H., Mossier, E.L. 1999. Geologic controls on the composition of natural waters and mine waters draining diverse mineral-deposit types; in Filipek, L.H. and Plumlee, G.S. (eds) *The environmental Geochemistry of Mineral Deposits*, part B. Case Studies and Research Topics: Society of Economic Geologists, *Reviews in Economic Geology*, v. 6B, pp. 373-432.

Raw Materials Group AB, Stockholm, Sweden.

Rawlings, DE. & Johnson, DB., 2007. *Biomining*. Springer, Berlin. 314 pp.

Real Decreto 975/2009, de 12 de junio, sobre gestión de los residuos de las industrias extractivas y de protección y rehabilitación del espacio afectado por actividades mineras.

Robles-Arenas, V.M. 2007. *Caracterización hidrogeológica de la Sierra de Cartagena-La Unión (SE de la Península Ibérica). Impacto de la minería abandonada sobre el medio hídrico*. Tesis doctoral. Universidad Politécnica de Cataluña. 146 pp.

- , C., Manteca, J.I., Candela, L. 2006. -  
- (SE Spain) case study. *Environmental Geology* 51,(1), 47-64.

Rolandi, B. y Templado, D. 1929. *Catálogo de los criaderos de zinc del distrito minero de Murcia*. BOMM. Madrid.

Sánchez-Bassols, M. 2008. *Estudi de la mobilitat i biodisponibilitat de pol·luents en la zona minera del Camp de Cartagena*. Tesis Doctoral. Universitat de Girona. 199 pp.

Schippers, A., Sand, W., Glombitza, F., Willscher, S. (eds) 2007. *Biohydrometallurgy: from the single cell to the environment*. *Advanced materials research*, vol 20/21. Trans Tech Publications, Switzerland.

Simonneau, J. *Mar Menor. Evolution sedimentologique et geoquimique recent du remplissage*. 1973. Ph.D. thesis, University Paul Sabatier, France, 172 pp.



Urban, H. 1968 Neue Untersuchungsergebnisse zur genese der im östliche teil der erzprovinz von Cartagena (Spanien) gelegenen, Blei-Zinkerz vorkommen. *Mineralium Deposita* v.3,pp.162-170.

White III, W.W., Lapakko, K.A., Cox, R.L. 1999. Static-test methods most commonly used to predict acid-mine drainage- Practical guidelines for use and interpretation; in Plumlee, G.S., and Logsdon, M.J. (eds.) *The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits*.



## 2. Objetivos

El beneficio de recursos naturales está íntimamente ligado a la historia de la Humanidad y a la evolución social, desde la Edad de Piedra, pasando por las distintas edades de los metales, hasta la explotación de minerales para su uso en la obtención de energía nuclear. El aprovechamiento de los recursos naturales genera beneficios socio-económicos y, en bastantes casos, importante afectación al medio ambiente. La demanda de determinados recursos sigue una trayectoria creciente en el mundo actual, lo que sigue provocando el desarrollo de grandes explotaciones en todo el planeta. En lo que respecta a las explotaciones de menas metálicas, la extracción se concentra en países donde exista mano de obra barata y requerimientos medioambientales poco restrictivos, aunque una creciente conciencia social hace que las normativas de aplicación a las actividades mineras contemplen un incremento del control, monitorización y evaluación del impacto de las actuaciones sobre el medio ambiente.

Si nos centramos en el uso de metales en la Unión Europea, los datos revelan que la minería metálica en la UE supone únicamente el 4 por ciento de las necesidades de la industria por lo que, ante esta situación de déficit y ante el incremento de precio de las materias primas, la posibilidad de un retorno a la minería metálica en Europa cobra cada vez más visos de una realidad en el próximo futuro. En cualquier caso cualquier iniciativa deberá contemplar unas estrictas medidas de conocimiento y control medioambiental antes, durante y después de la actividad extractiva.

El tiempo en que un distrito minero puede permanecer activo varía en un amplio rango, ya que las causas del cese pueden ser diversas, desde el agotamiento de las reservas hasta la caída del precio del recurso explotado y/o la presión social de connotaciones medioambientales. En muchos casos, tras el cese de la explotación, estas áreas quedan totalmente abandonadas, sin un plan de restauración (desmantelamiento de instalaciones, acondicionamiento del terreno, retirada de residuos, etc) que evite riesgos medioambientales con afectación a suelos, atmósfera, aguas y biota, incluyendo a los seres humanos.

En esta tesis se realiza un estudio de la Sierra de Cartagena- La Unión (Murcia, España) desde un punto de vista medioambiental, ya que en esta zona geográfica se encuentra uno de los distritos mineros mas antiguos de Europa, actualmente en abandono, donde el cese de las actividades se realizó si ningún plan de restauración ambiental. La actividad minera cesó en el año 1991 debido a la presión económica y

social. Tras más de 20 siglos de actividad minera, se han generado ingentes cantidades de residuos distribuidos por doquier en toda la Sierra, donde existen 12 grandes explotaciones a cielo abierto (“cortas”), unos 3000 pozos mineros, y un número indeterminado de kilómetros de galerías. El impacto no sólo es visual, ya que se han modificado las cuencas hidrográficas de las ramblas, tanto por las propias excavaciones como por el vertido y acumulación de residuos.

Todo ello origina afecciones al agua superficial (cuando existe, dado el carácter efímero del caudal de las ramblas) y al agua subterránea. Las actividades mineras alteran las características hidroquímicas, debido a la exposición atmosférica de minerales metálicos que pasan de estado reducido a oxidado, favoreciendo la generación de acidez, por oxidación de pirita. Los lixiviados generados pueden presentar gran cantidad de sulfato y metales pesados. Este drenaje es uno de los problemas mas graves de cualquier zona minera abandonada. A pesar de ello, dadas las connotaciones geológicas de la Sierra de Cartagena-La Unión (naturaleza calcárea de la mineralización, climatología árida a semiárida) hay pocos puntos con presencia de drenaje ácido de mina, sólo evidenciado en el lago de Corta Brunita, en alguna pequeña surgencia cerca de Mina Remunerada, y algún otro pequeño punto de la región.

Como el diseño metodológico de la tesis está principalmente basado en el estudio de una cuenca hidrográfica de la Sierra (Cuenca de la Rambla de El Beal), los objetivos estarán vinculados a esta metodología de trabajo. Como principales objetivos concretos de la tesis destacaremos:

- 1) Determinación de la transferencia de contaminantes metálicos en las zonas de cabecera de la cuenca a suelos y vegetación.
- 2) Conocimiento del impacto contaminante generado por la removilización de sedimentos mineros, en el cauce medio de la cuenca.
- 3) Evaluación de la extensión del impacto de los sedimentos mineros en la llanura aluvial y de la transferencia de metales a vegetación en el curso bajo de la rambla.
- 4) Determinación de la influencia de los microorganismos en la movilidad/retención de metales en la zona no saturada anóxica de la llanura aluvial, en las proximidades al Mar Menor.

Como objetivos secundarios, aunque no menos importantes, de la tesis se plantearon algunos aspectos de tipo metodológico-instrumental, de potencial aplicación a cualquier estudio de impacto ambiental relacionado con actividades mineras. Entre ellos cabe destacar:

- 1) Adecuación de técnicas no invasivas de microfluorescencia de rayos X para delimitar la presencia de metales contaminantes en suelos superficiales de áreas de abandono minero.
- 2) Estudio de la potencialidad de la fluorescencia de rayos X mediante dispersión de longitud de onda (WDXRF) para el análisis de aguas y lixiviados mineros
- 3) Viabilidad de la aplicación de técnicas de fluorescencia de rayos X por dispersión de energías con geometría triaxial, al estudio de residuos y vegetación de zonas de minería abandonada
- 4) Uso de técnicas de tomografía eléctrica para la definición del alcance de la contaminación por sedimentos y residuos mineros.

Todos estos objetivos se abordan con una metodología de trabajo específica en cada caso. De forma complementaria, se realizaron estudios aplicando metodologías y protocolos de análisis elaborados en el transcurso de esta tesis en otra zona minera abandonada (Sao Domingos, Portugal) como contraste de las actividades realizadas en la Rambla de El Beal.



### 3. Técnicas analíticas de aplicación a estudios geoquímicos ambientales

#### 3.1. Introducción

La geoquímica puede ser definida como la ciencia que está relacionada con la química de la Tierra y de las partes que la componen. Estudia la composición y dinámica de los elementos químicos, determinando la abundancia absoluta y relativa, la distribución y la migración de los elementos entre las diferentes partes que la conforman (hidrosfera, atmósfera, biosfera y geosfera). Para ello utiliza como principales testimonios las transformaciones de minerales y rocas componentes de la corteza terrestre, con el objetivo de establecer leyes o principios para explicar las causas de su distribución. (Ver figura 3.1)

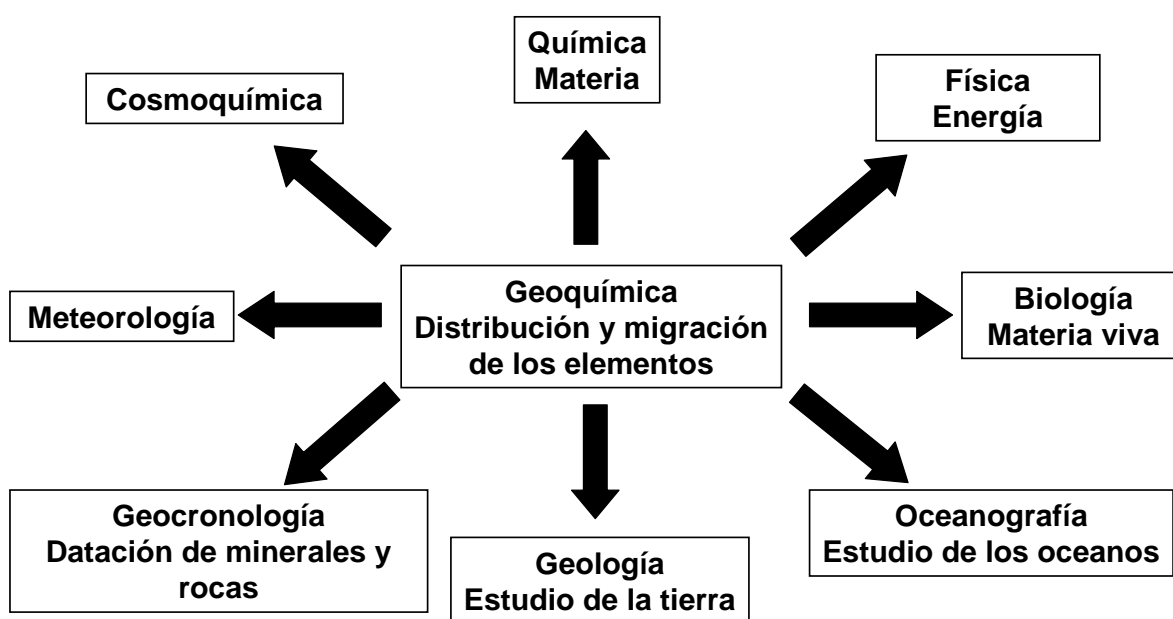


Figura 3.1. Diferentes disciplinas que influyen y forman parte de la geoquímica (Adaptado de Willis, J. P., 1986)

En las últimas décadas ha recibido un notable impulso la geoquímica ambiental, dedicada al estudio de la distribución de elementos químicos, así como compuestos inorgánicos y orgánicos, naturales y/o artificiales presentes en la superficie terrestre, atmósfera inferior o en el subsuelo mas inmediato. Igualmente se estudian las

transformaciones que regulan su comportamiento y sus posibles cambios como consecuencia de la influencia antropogénica.

Debido a los amplios requerimientos analíticos de la geoquímica es muy difícil encontrar una técnica instrumental y una metodología de muestreo y análisis que por sí sola cumpla todos los requerimientos analíticos que se piden. Elegir un método instrumental u otro depende del material a analizar, los elementos a determinar y el tipo de análisis requerido.

De forma general, una técnica analítica de rutina para el análisis geoquímico debe cumplir los siguientes requisitos:

- Tener una cobertura elemental amplia.
- Tener un rango de concentraciones amplio para poder comparar muestras con concentraciones muy bajas hasta muestras de zonas fuertemente mineralizadas o contaminadas con altas concentraciones.
- Ser exacta y precisa.
- Tener una alta sensibilidad.
- Ser capaz de analizar un amplio rango de muestras de diferentes tamaños, desde un simple grano a gramos.
- Ser capaz de analizar muchas muestras por día para más de 40 elementos.
- Ser una técnica simultánea o casi-simultánea, si el método es destructivo.
- Tener capacidad de análisis a nivel de elementos traza en el rango de las partes por billón.
- Preferiblemente ser capaz de analizar muestras sólidas, ya que muchos minerales importantes son bastante difíciles de disolver.
- No tener altos costes.
- Estar lo más libre posible de efecto matriz o poder corregirlos correctamente.



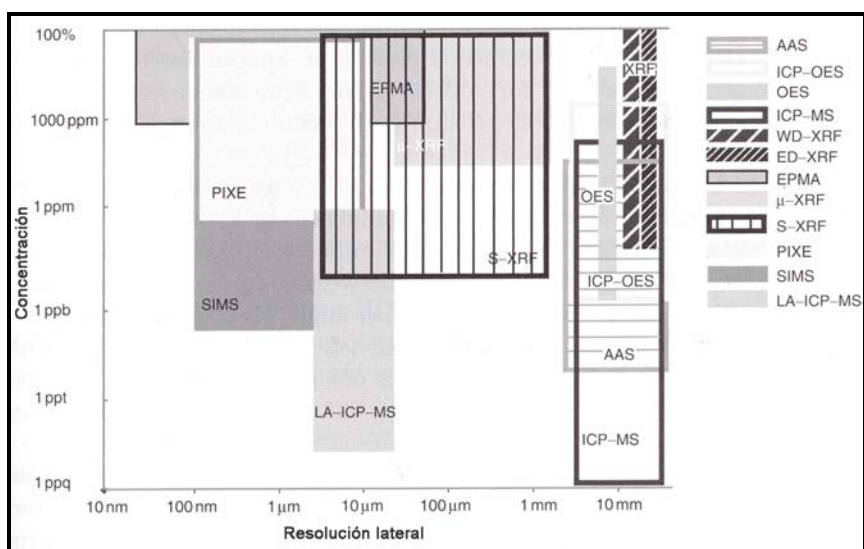
### 3.2. Técnicas instrumentales aplicadas a la geoquímica

Algunas de las más importantes se pueden observar en la tabla 3.1. así como el tipo de muestras a analizar.

**Tabla 3.1.** Técnicas analíticas instrumentales empleadas en geoquímica y tipo de muestra analizable

Método	Elementos	Tipo de muestra
AAS	Li-U	Solución
ICP-OES	Li-U	Solución, lodos
ICP-MS	Li-U	Solución
LA-ICP-MS	Li-U	Sólidos
OES	Li-U	Sólidos (conductores eléctricos)
GDS	Li-U	Sólidos
WD-XRF	Li-U	Sólidos, líquidos, polvo
ED-XRF	Na-U	Sólidos, líquidos, polvo
Micro-XRF	Na-U	Sólidos, líquidos, polvo
EPMA	Be-U	Sólidos (conductores eléctricos)
PIXE	C-U	Sólidos
SIMS	Li-U	Sólidos
AES	B-U	Sólidos

Los niveles de resolución analítica que alcanzan distintas técnicas se muestran en la figura 3.2.



**Figura 3.2.** Métodos analíticos y su resolución espacial y rango de concentraciones. (Adaptado de Beckhoff, B., et al. 2006)

Históricamente, las técnicas instrumentales más empleadas por los geoquímicos han sido la Espectrofotometría de Absorción Atómica (AAS), la Espectrometría de Plasma Acoplado por Inducción con Emisión Óptica (ICP-OES), la Espectrometría de Fluorescencia de Rayos-X (XRF), el Análisis por Activación Neutrónica (INAA), el análisis por Dilución Isotópica con Espectrometría de Masas con fuente térmica (MSID) y el Análisis con Microsonda (EPMA).

Generalmente, en los estudios geoquímicos hay que realizar un gran número de análisis, lo que supone un enorme consumo de tiempo y coste económico subordinado. Asimismo, es esencial que los datos tengan la suficiente calidad analítica para que los errores analíticos no nos lleven a una mala interpretación de los datos.

Cada una de las técnicas analíticas que hemos citado anteriormente tiene sus ventajas e inconvenientes y la hacen apropiada para unos determinados tipos de análisis. Normalmente las técnicas instrumentales se suelen dividir entre técnicas analíticas de vía húmeda (en las cuales se incluyen los diferentes tipos de espectrometrías atómicas de absorción y emisión (FAAS, ETAAS, ICP-OES,...) y los diferentes tipos de espectrometrías de masas acoplados a plasma (ICP-MS,...)) y técnicas del estado sólido (donde lo más destacable son los diferentes tipos de sondas de partículas (SEM, EPMA, PIXE), las diferentes técnicas de fluorescencia de rayos X (WDXRF, EDXRF, TXRF y S-XRF) y la activación neutrónica (INAA)).

### ***3.2.1. Técnicas de análisis por vía húmeda***

La AAS es una de las técnicas más utilizada en los laboratorios ambientales desde mitades de los 70 del siglo XX y continúa todavía siendo muy popular. La razón de esto es su relativamente bajo precio y costes de mantenimiento, la aceptación de muchas agencias reguladoras (p.e. US-EPA (US-EPA, 2008), Agencia de Residuos de Cataluña (DOGC, 1996)), capacidad de determinar una gran número de elementos (Li a U), una sensibilidad y unos límites de detección que satisfacen las necesidades de la mayor parte de los estudios, con precisión y exactitud razonables. Como limitaciones principales tiene la determinación secuencial de los elementos, que provoca un incremento en el tiempo de análisis y las dificultades para determinar algunos no metales como el azufre.

La introducción del ICP como fuente de ionización incrementó las posibilidades de la espectrometría de emisión atómica en el campo del análisis ambiental. En esta

técnica, la excitación de los elementos y la atomización se produce en un plasma de argón acoplado inductivamente a un campo de energía de radio frecuencia. Un plasma acoplado inductivamente es una fuente espectral atractiva porque su alta temperatura (hasta 10000 K) nos lleva a un alto grado de excitación e ionización y por lo tanto se obtiene una buena selectividad y sensibilidad para el análisis elemental. Hoy en día, tres cuartas partes de los elementos más comunes pueden ser determinados por esta técnica con una sensibilidad intermedia entre la que se puede obtener con F-AAS y E-TAAS. Una de las características más atractivas de los instrumentos de ICP-OES es la posibilidad de realizar análisis de modo simultáneo. Por lo tanto, el análisis por ICP-OES es una buena opción cuando hay que determinar varios analitos, aunque también para el caso de muestras geoquímicas, se debe realizar una digestión ácida donde algunos elementos que están en los silicatos pueden no quedar completamente disueltos causando una infravaloración de estos. (Marguí, E., et al., 2005)

La espectrometría de masas con plasma de inducción acoplado (ICP-MS) se ha convertido en los últimos 20 años en una herramienta importante en los laboratorios ambientales. (Nguyen, T.H., 1998; Beauchemin, D., 1989) El ICP-MS tiene tantas posibilidades analíticas como el ICP-OES, incluida la detección de varios elementos en un rango de concentración muy amplio. Sin embargo, lo que lo hace realmente popular es su gran sensibilidad (debido al uso de un espectrómetro de masas como sistema de detección) y la ausencia de interferencias para elementos con masas mayores de 70. El principal problema del ICP-MS es su alto coste comparado con los instrumentos de ICP-OES y eso hace que muchas veces no se utilice para aplicaciones rutinarias.

Como resumen y para mostrar las ventajas e inconvenientes y algunos parámetros importantes a la hora de escoger una técnica u otra para analizar una muestra determinada se presenta la tabla 3.2. adaptada de Marguí, E., 2006.

**Tabla 3.2.** Comparación de figuras de mérito entre las técnicas clásicas de análisis

	FAAS	ETAAS	ICP-OES	ICP-MS
Mono/multi-elemental	Mono	Mono	Multi	Multi
Rango de linealidad	10 <sup>2</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>8</sup>
Precisión (%)	>10	3 - 5	1 - 10	< 5
Exactitud	Moderada	Buena	Moderada	Buena
Coste	+	++	++	+++

Para evitar y minimizar los problemas de digestión se han utilizado algunos métodos para mejorar la recuperación de algunos elementos y la velocidad en la digestión. Una de las posibilidades es el uso de la digestión asistida por microondas que está aceptada como un método estándar de la US-EPA (Method 3052) para la digestión de matrices silíceas y orgánicas. (US-EPA, 1996). También se ha probado el uso de extracciones asistidas con ultrasonidos como una alternativa a la digestión (Filgueiras, A.V., et al. 2000; Lima, E.C., et al. 2000).

### ***3.2.2. Técnicas del estado sólido***

El uso de técnicas basadas en la interacción de radiaciones del espectro electromagnético (ultravioleta, infrarrojo, rayos X, gamma, etc) y la materia sólida ha tenido una importancia muy grande en el campo de la geoquímica. El impacto de partículas subatómicas (protones, neutrones, electrones) con materiales sólidos ofrece como resultado una emisión energética de utilidad para identificar las propiedades de los materiales a nivel estructural o de composición química elemental. La microscopía electrónica y las microsondas electrónicas se han utilizado para la caracterización óptica y elemental de una gran cantidad de minerales, la detección de impurezas y su localización en la textura mineral. (McClaren, A.C., 2005).

El análisis instrumental por activación neutrónica (INAA) no requiere una preparación previa de la muestra. Se basa en la medida de la actividad radioactiva producida por reacciones nucleares de isótopos naturales. Además de la posibilidad de hacer el análisis directo en el sólido, la INAA tiene la ventaja de poder utilizarse para el análisis de elementos traza y tierras raras en muy diferentes matrices. Esta técnica demuestra tener alta selectividad y sensibilidad (llegando a los  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ), buena precisión y exactitud (1-10 %), un amplio rango de valores, y alta sensibilidad para la mayor parte de metales pesados. Los mayores problemas de esta técnica son sus altos costes, la disponibilidad de un reactor nuclear para su irradiación así como el largo tiempo de análisis provocado por el decaimiento de los radioisótopos de vida corta. Además, la INAA no permite determinar algunos elementos ambientalmente importantes como Pb y Cd.

Otro conjunto de técnicas del estado sólido que cumplen las condiciones que se han citado al principio de este capítulo son las técnicas de espectrometría de fluorescencia de rayos X (XRF). Durante mucho tiempo esta técnica no fue

excesivamente considerada a nivel químico cuantitativo por la falta de continuidad del flujo de fotones hacia la muestra, debida a la baja estabilidad de generadores eléctricos. Las mejoras en el control electrónico de los generadores eléctricos, así como las mejoras en los sistemas de detección y de procesamiento de señal ha provocado que aumentasen mucho las capacidades analíticas de esta familia de técnicas y su aplicación a muy diversos campos del análisis químico (Beckhoff, B. et al., 2006). Debido a esto fue la técnica escogida para el análisis de la mayor parte de las muestras de los estudios realizados en el marco de este trabajo. También se utilizaron otras técnicas auxiliares para realizar análisis complementarios cuyos fundamentos serán expuestos brevemente a lo largo de la tesis.

### **3.3. Análisis por fluorescencia de Rayos-X**

Los principios de la técnica, así como sus ventajas e inconvenientes se hallan excelentemente relatados en la bibliografía de los últimos veinte años (Beckhoff, B., et al, 2006; Van Grieken R. & Markowicz A.A., 1993) y actualizados por las revisiones anuales, detallando los últimos avances en la técnica, publicadas por la revista *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. Igualmente la preparación de muestras para su análisis por XRF ha sido revisada recientemente por Marguá, et al, 2010 y Marguá, et al., 2009, y los métodos de cuantificación, a partir de la inicial ecuación de Sherman (Sherman, J., 1955) han sido detalladamente revisados en los trabajos de Rousseau (Rousseau, R.M, 2006, 2001, 1984a & 1984b). Por ello, describiremos la instrumentación utilizada en los casos específicos de esta tesis, por sí misma o en relación a las técnicas de uso común.

#### **3.3.1. Evolución de la instrumentación de XRF**

Mientras que el primer trabajo en espectrometría de rayos X fue llevado a cabo por excitación con electrones, hoy en día el uso de la radiación X producida por excitación de electrones está restringido casi con exclusividad al análisis en microscopía electrónica. La mayor parte de espectrómetros de rayos X utilizan otras fuentes de excitación para producir los rayos X. La espectrometría de fluorescencia de rayos X utiliza un haz policromático de fotones de corta longitud de onda/alta energía para

inducir la emisión de mayores longitudes de onda/bajas energías, correspondientes a las líneas características de los elementos analizados en la muestra.

A partir del diseño instrumental y el sistema de recolección de la energía emitida por la muestra se distinguen dos grandes familias de instrumentación en el análisis por fluorescencia de rayos X: a) instrumentación basada en la dispersión de longitud de onda (WDXRF, Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence) y b) instrumentación basada en análisis por dispersión de energías (EDXRF, Energy Dispersive X-ray Fluorescence).

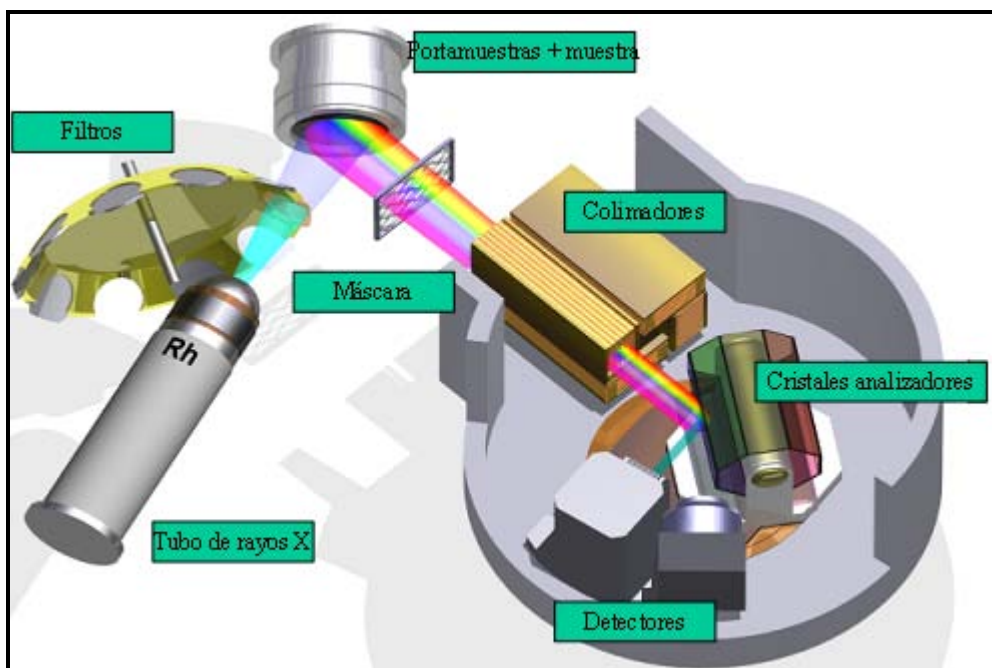
### *3.3.1.1. Fluorescencia de rayos X por dispersión de longitud de onda*

Un sistema típico de WDXRF consiste en un tubo de rayos X, la muestra donde inciden los rayos X, un colimador primario, un cristal analizador y un detector. La típica geometría de irradiación/detección de un equipo de WDXRF se muestra en la figura 3.3.

Los espectrómetros de dispersión de longitud de onda emplean la difracción de un cristal para separar las longitudes de onda características emitidas por la muestra. Un cristal de un determinado espacio interplanar  $d$  se utiliza para dispersar el haz policromático colimado de las longitudes de onda que proceden de la muestra, por lo tanto cada longitud de onda  $\lambda$  difractará a un ángulo específico  $\theta$ , dado por la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

donde  $n$  es un número entero que indica el orden de la radiación difractada. Un goniómetro se utiliza para mantener la relación requerida  $\theta/2\theta$  entre la muestra y el cristal/detector.



**Figura 3.3.** Esquema de un espectrómetro de XRF por dispersión de longitud de onda (figura de BRUKER/AXS GMBH, Germany).

Antes de impactar en el cristal analizador, gracias a un colimador, se limita la divergencia de la emisión radiante que impacta en el cristal analizador. Debido a que el ángulo máximo permisible en un espectrómetro WDXRF típico es de alrededor de 73°, la máxima longitud de onda que puede ser difractada por un cristal de espacio interplanar  $d$  es igual a  $1.9 d$ .

La dispersión angular  $d\theta/d\lambda$  de un cristal con un espaciado  $2d$  viene dada por:

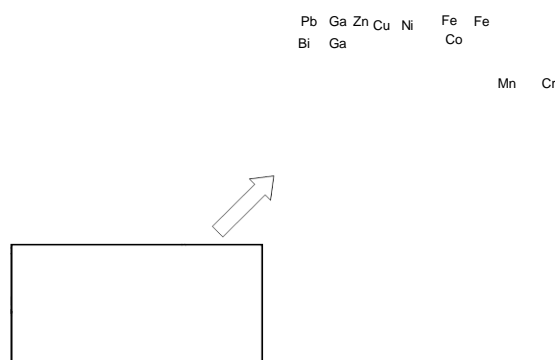
$$\frac{d\theta}{d\lambda} = \frac{n}{2d \cos \theta}$$

y por lo tanto es inversamente proporcional a su espaciado  $d$ . Esta alta dispersión sólo puede ser obtenida a costa de reducir el rango de longitudes de onda cubiertos por un cristal particular. Para abarcar el máximo número de elementos a analizar se precisan diversos cristales. Para elementos pesados se utilizan cristales analizadores de espaciado pequeño y para elementos ligeros se usan cristales analizadores de espaciado interplanar mayor.

Entre los espectrómetros de dispersión de longitud de onda, una distinción puede ser los instrumentos de monocanal y de multicanal. En los primeros, se utiliza un único cristal de dispersión con un detector que de forma secuencial mide la intensidad de rayos X emitida por una muestra a diferentes longitudes de onda cuando esta muestra es

irradiada por el haz de alta potencia (2-4 kW) del tubo de rayos X. En un espectrómetro multicanal, varios juegos de cristal/detector son utilizados para medir varias líneas de rayos X/elementos simultáneamente.

Los instrumentos monocanal, que son los más comunes, también se llaman espectrómetros de barrido. Durante la obtención de un espectro angular, el ángulo  $\theta$  entre la muestra y el cristal analizador varía continuamente para mantener un ángulo entre el cristal analizador y el detector, moviendo este último al doble de velocidad angular que el cristal. De esta manera se obtienen diagramas, intensidad de rayos X vs.  $2\theta$  como el que se puede observar en la figura 3.4.



**Figura 3.4.** Espectro de rayos X por dispersión de longitud de onda de una muestra líquida mostrando los picos de los diferentes elementos presentes en la muestra

Los espectrómetros de dispersión de longitud de onda comerciales fueron introducidos a principios de los años 1960, y los sistemas multicanal una década después.

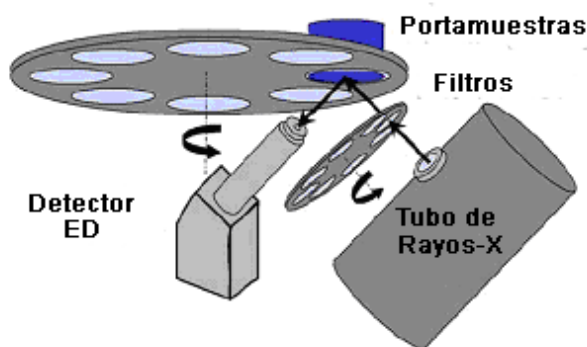
En cuanto a la sensibilidad los espectrómetros WDXRF convencionales son capaces de tener una precisión del orden del 1-10% y sensibilidades por debajo del nivel de ppm ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ).

### 3.3.1.2. Fluorescencia de rayos X por dispersión de energías

Los espectrómetros de dispersión de energías empezaron a estar disponibles comercialmente a mediados de los años 1970 con la llegada de los detectores de estado



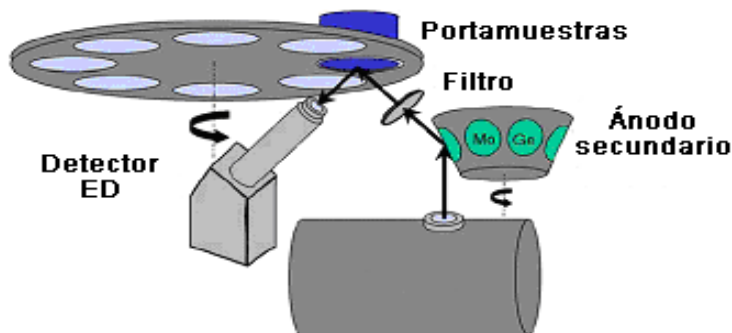
sólido de alta resolución. En principio, los instrumentos de EDXRF tienen un diseño mecánico mucho más simple que los de WDXRF, ya que en este caso el sistema de detección no incluye ninguna parte móvil y el detector de estado sólido (los más comunes de tipo Si(Li) y Si-PIN), asociado a un analizador multicanal, actúa como agente de dispersión. Cuanto mayor sea la eficiencia geométrica del detector de semiconductor podemos tener una mayor variedad en las condiciones de excitación. La radiación primaria procedente del tubo puede ser modificada por el uso de filtros para obtener mejoras en el espectro resultante que nos permitan mejores resultados analíticos. Las capacidades analíticas y, en particular, los valores del límite de detección (LD) que puede conseguir el instrumento dependen de: a) resolución del detector, b) diseño geométrico y alineación de haz primario, filtro, muestra y detector.



**Figura 3.5.** Esquema de un espectrómetro de fluorescencia de rayos X por excitación directa.

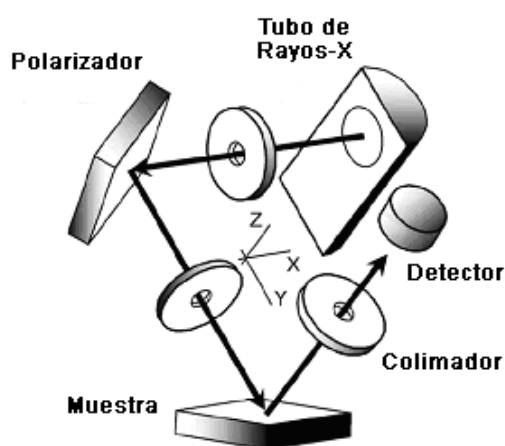
En la figura 3.5., se puede ver la configuración más simple de un espectrómetro de dispersión de energías. Un tubo de rayos X de baja potencia (p. e. 50 W) y un detector Si(Li) se colocan en un ángulo de 45° respecto a la muestra. Los colimadores se utilizan para confinar el haz detectado y el excitado en un área de la muestra entre 0.5 y 2 cm<sup>2</sup>. En esta configuración de excitación directa, la distancia entre los componentes puede ser bastante pequeña (típicamente de unos pocos cm) y por ello la pérdida por difusión al entorno es baja. Para facilitar la determinación de los elementos de bajo peso atómico, hay sistemas comerciales con vacío o con atmósfera de He.

En los sistemas EDXRF una posible modificación es el uso de blancos secundarios para modificar la radiación primaria de la muestra, con lo que se consigue una mayor eficiencia en la excitación específica de un elemento determinado.



**Figura 3.6.** Esquema de un instrumento de XRF con blanco secundario.

En la figura 3.6. se puede observar un espectrómetro de fluorescencia de rayos X por dispersión de energías con blanco secundario. En esta configuración, un tubo de rayos X de alta potencia (1kW) irradia un disco de otro elemento (el blanco secundario, p.e. Mo), causando que emita sus propias líneas de radiación característica ( $\text{Mo-K}_\alpha$  y  $\text{Mo-K}_\beta$ ). Esta radiación fluorescente es entonces utilizada para excitar la muestra de análisis. La ventaja del uso de un blanco secundario suele ser, no tan solo una mejor excitación de unos analitos de interés, sino también una reducción del fondo espectral y con ello, mejores límites de detección. La capacidad para medir simultáneamente un amplio rango de elementos es una de las mayores ventajas de la fluorescencia de rayos X por dispersión de energías.



**Figura 3.7.** Esquema instrumental de un espectrómetro de fluorescencia de rayos X empleando una geometría triaxial (XYZ) de excitación y polarizador.

La situación de los componentes utilizados en un sistema de fluorescencia de rayos X por dispersión de energías normalmente está diseñada adoptando configuraciones geométricas que exploten el fenómeno de polarización para reducir el

fondo y por lo tanto mejorar la relación pico-fondo. La figura 3.7. muestra la configuración empleada para conseguir una reducción en el nivel de fondo del espectro de fluorescencia de rayos X por dispersión de energías obtenido en condiciones de excitación directa. En este caso, una o más bandas de energía del espectro de emisión del tubo son dispersadas y/o difractadas cerca de  $90^\circ$  por un material dispersante y/o un cristal de difracción. Debido a la dispersión de este material, el haz de rayos X que impacta en la muestra está polarizado linealmente en el plano perpendicular al plano del tubo-dispersor (polarizador)-muestra. Cuando el detector Si(Li) se posiciona en el plano a  $90^\circ$  relativo al eje dispersor-muestra, se capta aún un nivel más bajo de fondo ya que así incide una cantidad de radiación menor proveniente de la radiación de fondo primaria. La razón para esta reducción de fondo es que los fotones polarizados serán preferencialmente dispersados fuera del plano de polarización y por lo tanto no llegarán al detector. La geometría óptima es por lo tanto aquella en que el tubo, el dispersor, la muestra y el detector están dispuestos en una geometría XYZ (también llamada “Cartesiana”). Para polarizar la radiación media-dura ( $E > 10$  keV) se utiliza un dispersor-Barkla, que está formado por discos de materiales de bajo peso molecular como  $Al_2O_3$ ,  $CB_4$  y  $NB_3$ . Para la polarización de energías más bajas, los materiales anteriormente comentados no tienen capacidad de dispersión ya que para  $E < 10$  keV, la absorción fotoeléctrica domina sobre la dispersión. En la región de 1-10 keV, la radiación puede ser polarizada a través de la difracción de Bragg utilizando un cristal.

## 2.4. Instrumentación empleada

De forma general a lo largo de la tesis se han empleado 3 equipos de fluorescencia de rayos X diferentes:

- a) Equipo comercial de fluorescencia de rayos X por dispersión de longitud de onda (WDXRF) Bruker S4 Explorer.
- b) Equipo comercial de fluorescencia de rayos X por dispersión de energías (EDXRF) Fischer XDAL.
- c) Equipo experimental de fluorescencia de rayos X por dispersión de energías (EDXRF), con geometría triaxial existente en el Centro de Física Atómica de la Universidad de Lisboa (CFAUL).

*a) Equipo WDXRF Bruker S4 Explorer*

Este equipo está equipado con un tubo con ánodo de Rh y tiene una potencia de 1 kW (20kV-50mA; 50kV-20mA). Dispone de 4 cristales analizadores (OVO-B, OVO-55, LiF 200 y PET) y como sistema de detección tiene dos detectores, un contador proporcional de gas para la detección de las radiaciones emitidas por los elementos ligeros y un detector de centelleo para la radiación de los elementos pesados. Este equipo nos permite tener un rango analítico elemental muy amplio (desde B hasta U) con un tiempo típico de medida de entre 20 y 60 segundos por elemento. La resolución energética y la eficiencia son diferentes para cada línea analítica y vienen determinadas por la apertura del colimador y por el cristal analizador empleado (por ejemplo, la resolución para la línea  $K_{\alpha}$  del Cu con el cristal LiF 200 y una apertura del colimador de  $0.23^{\circ}$  es de 40 eV).



**Figura 3.8.** Espectrómetro Bruker S2 Explorer.

En la siguiente tabla se pueden observar las condiciones de medida empleadas para cada elemento. En el caso que se variasen estas condiciones se especificará en el capítulo correspondiente.

**Tabla 3.3.** Condiciones de medida optimizadas para cada elemento para el espectrómetro WDXRF

Bruker S2 Explorer.

Elementos	I (mA)	V (kV)	Cristal <sup>a</sup>	Ángulo	Colimador (°)	Detector <sup>b</sup>
Na, Mg, Al	50	20	OVO-55	45	0.46	FPC
K, Ca, Ti	20	50	LiF200	45	0.46	FPC
Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ga, Zn, Pb, As, Rb, Sr, Se, Bi	20	50	LiF200	45	0.23	SC

<sup>a</sup>OVO-55 : W/Si Multicapa, LiF200 : Fluoruro de litio

<sup>b</sup>FPC: Contador proporcional de gas; SC: Detector de centelleo

El software empleado para cuantificación fue el software Spectra Plus desarrollado por Bruker/AXS.

#### ***b) Equipo EDXRF Fischer XDAL***

Este instrumento está equipado con un tubo de rayos X microfocal con ánodo de W, pudiendo operar a 10, 30 y 50 kV y a una intensidad máxima de 1 mA, también posee un detector Si-PIN con una resolución de 180 eV para la línea  $K_{\alpha}$  del Mn, el equipo tiene varios filtros, en este caso se emplearon el de Al y Ni, que permiten mejorar la relación pico/fondo, y cuatro colimadores del haz de rayos X (de diámetro de 0.2, 0.6, 1 y 2 mm).

El software que emplea el equipo (WinFTM, Helmut Fischer GmbH) nos permite obtener datos cuantitativos y/o cualitativos utilizando calibraciones por parámetros fundamentales o modelos empíricos basados en el uso de estándares.

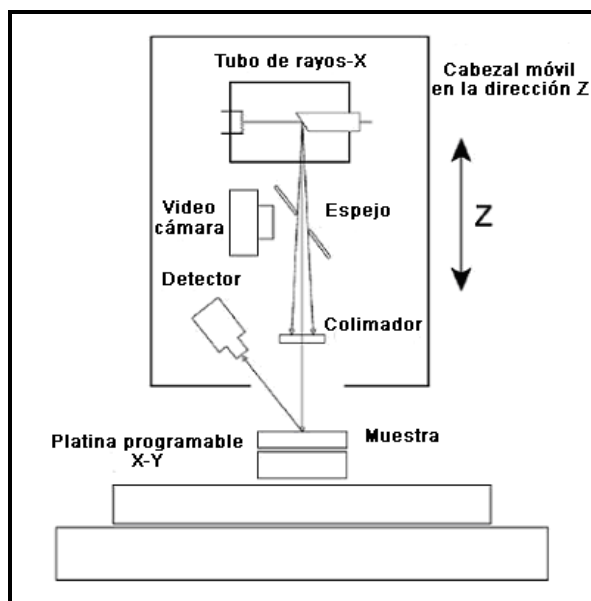
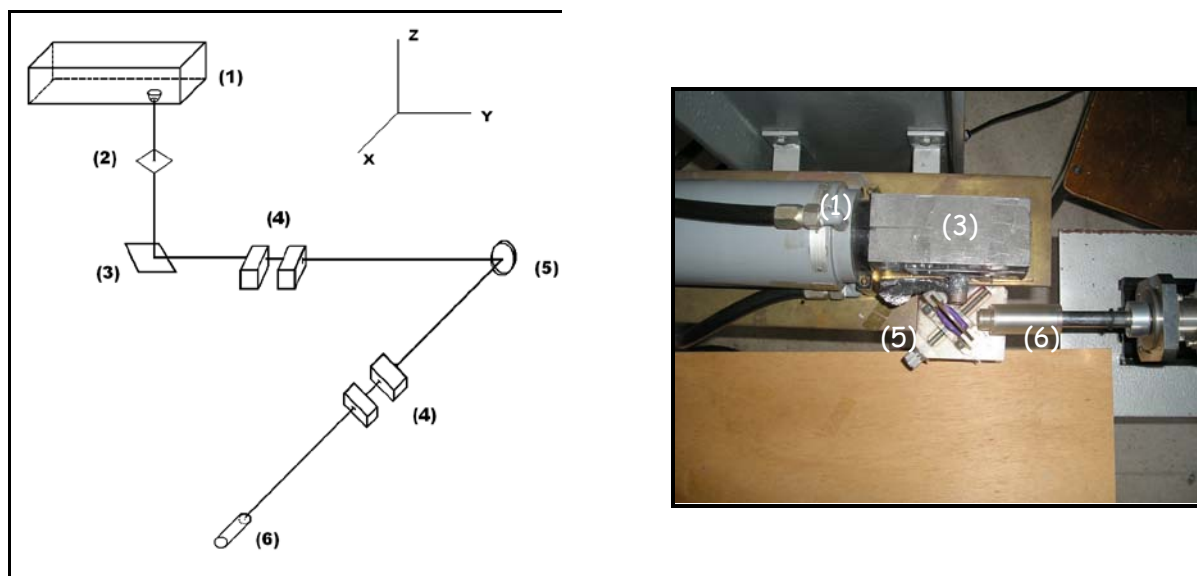


Figura 3.9. Esquema espectrómetro Fischer XDAL.

c) *Equipo EDXRF del Centro de Física Atómica de la Universidade de Lisboa*

Es un espectrómetro de diseño experimental consistente en un tubo de rayos X con W como ánodo primario de excitación. El tubo de rayos X, el ánodo secundario y la muestra están posicionados en una geometría triaxial para minimizar el fondo utilizando las ventajas del efecto de polarización del blanco. El espectrómetro utiliza un generador de rayos-X Philips (PW1140/00/63, 6 kW) con capacidad para operar hasta 80 kV, si ello es necesario, para una correcta excitación de las líneas K del ánodo de tungsteno. Para reducir también el fondo se añaden otros detalles, como la ubicación de un filtro de plata entre el haz de rayos X primarios y el ánodo secundario con el fin de reducir el fondo espectral en la región de bajas energías. Otra característica importante del sistema es la presencia de 2 pares de colimadores de Ag, para definir con precisión la dirección del haz secundario incidente en la muestra, y la dirección de la emisión del haz hacia el detector. Los diámetros de los colimadores se ajustan para asegurar que el haz sólo incide en el área activa del detector.

La radiación característica emitida por los elementos presentes en la muestra fue detectada por un detector Si(Li) refrigerado por N<sub>2</sub> líquido con una resolución efectiva de 130 eV a 5.9 keV. La cuantificación fue realizada utilizando el método de parámetros fundamentales descrito por Rindby (1989).



**Figura 3.10.** Configuración experimental del equipo de EDXRF (geometría triaxial): (1) Tubo de rayos-X, (2) Absorbente de Ag, (3) Ánodo secundario de molibdeno, (4) Colimadores del haz, (5) Muestra, (6) Detector Si(Li).

En la mayor parte de análisis realizados el generador de rayos X se programó a 50 kV de tensión y 20 mA de intensidad, con un tiempo de adquisición del espectro de 1000s (Cuando no sea así se indicará en el apartado correspondiente).

### 3.5. Referencias

Beauchemin, D., 1989. The ICP-MS approach to environmental studies. *Mikrochimica Acta*, 3, 273-281.

Beckhoff, B., Kanngiesser, B., Langhoff, N., Wedell, R., Wolff, H., 2006. *Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 863 pp.

DOGC (Diario oficial de la Generalitat de Catalunya). 1996. Orden de 15 de febrero de 1996, sobre valorización de escorias. Barcelona

Filgueiras, A.V., Capelo, J.L., Lavilla, I., Bendicho, C., 2000. Comparison of ultrasound-assisted extraction and microwave-assisted digestion for determination of magnesium, manganese and zinc in plant samples by flame atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 53, 433-441.

Lima, E.C., Barbosa Jr., F., Krug, F.J., Silva, M.M., Vale, M.G. R., 2000. Comparison of ultrasound-assisted extraction, slurry sampling and microwave-assisted digestion for cadmium, copper and lead determination in biological and sediment samples by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 15, 995-1000.

Marguí, E., Van Grieken, R., Fontas, C., Hidalgo, M., Queralt, I. 2010. Preconcentration methods for the analysis of liquid samples by X-ray fluorescence techniques. *Applied Spectroscopy Reviews*, 45, (3), 179-205.

Marguí, E., Queralt, I., Hidalgo, M. 2009. Application of X-ray fluorescence spectrometry to determination and quantitation of metals in vegetal material. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry* 28 (3), 362-372.

Marguí, E. 2006. *Analytical methodologies based on X-Ray Fluorescence Spectrometry and Inductively Coupled Plasma Spectroscopy (ICP) for the assessment of metal dispersal around mining environments*. 255 pp.



Margui, E., Queralt, I., Carvalho, M.L., Hidalgo, M., 2005. Comparison of EDXRF and ICP-OES after microwave digestion for element determination in plant specimens from an abandoned mining area. *Spectrochimica Acta*, 549, 1-2, 197-204.

McClaren, A.C. 2005. *Transmission electron microscopy of minerals and rocks*. 2<sup>nd</sup> Ed. Cambridge University Press. Cambridge. 387 p.

Nguyen, T. H., Boman, J., Leermakers M., 1998. EDXRF and ICP-MS analysis of environmental samples. *X-ray Spectrometry*, 27, 4, 265-276.

Rindby, A. 1989. Software for energy-dispersive X-ray fluorescence. *X-ray spectrometry*. 18, 113-118.

Rousseau, R. M., 2006. Corrections for matrix effects in X-ray fluorescence analysis- A tutorial. *Spectrochimica acta part B*, 61, 759-777.

Rousseau, 2001. Detection limit and estimate of uncertainty of analytical XRF results. *Rigaku Journal*, 18, 2, 33-47.

Rousseau, R.M., 1984a. Fundamental algorithm between concentration and intensity in XRF analysis: 1. theory. *X-ray spectrometry*, 13, 3, 115-120.

Rousseau, R. M., 1984b. Fundamental algorithm between concentration and intensity in XRF analysis: 2. Practical application. *X-ray spectrometry*, 13, 3, 121-125.

Sherman, J. 1955. The theoretical derivation of fluorescent X-ray intensities from mixtures. *Spectrochimica Acta* 7, 283-306.

Software SPECTRA<sup>plus</sup>, 1998. Bruker AXS GmbH, Oestliche Rheinbrueckenstrasse, 50, D-76187 Karlsruhe, Germany.

US-EPA method 7000 A: Atomic Absorption Methods, SW-486. On line; <http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/main.htm> (consultado en Enero 2009)

US-EPA, 1996. Method 3052. Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices.

Van Grieken, R.E., Markowicz, A.A., (editors) 1993, Handbook of X-ray spectrometry. Marcel Dekker, INC.

Willis, J.P. 1986. Instrumental analytical techniques in geochemistry: Requirements and applications. Fresenius Z Analytical Chemistry, 324, 855- 864.

## 4. De la Sierra Minera hacia el Mar Menor: La Rambla del Beal

Las llanuras aluviales y los sedimentos de la llanura de inundación son los principales reservorios de metales en las cuencas fluviales (Martin, C.W., 2000). El transporte y la acumulación se producen en los períodos con régimen importante de agua, que origina el transporte de material sólido desde las zonas más elevadas de la cabecera de cuenca hasta la llanura aluvial. En el caso de las ramblas, con cursos de aguas intermitentes y efímeros, sometidas a los fenómenos episódicos de lluvias intensas, el transporte no es un fenómeno continuo. Por ello que los periodos de tiempo entre eventos lluviosos son extensos y los mecanismos de difusión de la contaminación por metales pueden ser diferentes en las distintas zonas de la cuenca. Los fenómenos que ocurran en cada una de ellas en los períodos intereventos condicionan la mayor o menor movilidad de los contaminantes.

Por ello se realizó el estudio por separado en tres zonas de una misma rambla. De las diversas ramblas que desembocan al Mar Menor, procedentes de la Sierra Minera, Carrasquilla, Matildes, Ponce y El Beal, se escogió esta última para la realización de estudios en la cabecera, en el curso medio y en la llanura aluvial. En la zona de cabecera, se escogió una antigua zona de minería de hierro, conocida como el yacimiento de La Crisoleja. En esta área se puede identificar la zona del gossan de recubrimiento de la mineralización de la Sierra Minera, compuesta por una montera de óxidos de Fe y una intensa alteración hidrotermal asociada. En la parte intermedia de la Rambla se recolectaron sondeos continuos en los niveles superiores de los sedimentos de ribera del cauce y diversas topologías de muestras en la zona próxima al antiguo lavadero Rosa. Por último se realizaron diversas campañas de campo en la zona de llanura aluvial de la rambla a una distancia aproximada de 1000 metros de la desembocadura al Mar Menor.

En respuesta a las diferentes zonas y los distintos objetivos en cada una de las mismas, tanto el muestreo y trabajo de campo como las técnicas utilizadas (en campo o en laboratorio) fueron distintos. En la zona de La Crisoleja, se pretende conocer la difusión de metales procedentes de diferentes fuentes geológicas (zona de alteración hidrotermal, zona mineralizada, montera de óxidos de hierro) hacia el curso fluvial, así

como el grado de retención por parte de los suelos y de la vegetación existente en dicha área. La investigación experimental comprendía análisis de rocas, alteraciones hidrotermales, suelos y vegetación. Por ello se aplicaron técnicas de análisis adecuadas a la caracterización de dichos materiales. Para la identificación de los componentes minerales de rocas, alteraciones hidrotermales y suelos se utilizó la difracción de rayos X (XRD), para la geoquímica elemental de dichas muestras se realizaron los análisis mediante espectrometría de fluorescencia de rayos X por dispersión de longitud de onda (WDXRF) y para el análisis de vegetación se utilizó la fluorescencia de rayos X por dispersión de energías (EDXRF). Los tests de lixiviación de elementos aplicados a materiales geológicos se realizaron por medio de tests normalizados conforme a las directrices de la legislación alemana DIN (DIN38414-S4, 1984).

En el curso medio el interés del estudio se centró en los materiales almacenados de forma temporal en los sedimentos laterales del cauce, susceptibles de ser removilizados en los intensos periodos lluviosos, hacia las zonas bajas. Las técnicas utilizadas fueron las mismas que para la zona de cabecera, aunque adicionalmentese realizaron estudios de micro-fluorescencia de rayos X ( $\mu$ -EDXRF). La aplicación de dicha técnica está justificada por la naturaleza y disposición de los materiales en el curso medio de la cuenca. Los materiales transportados en el cauce se depositan de forma estratificada con laminación milimétrica, que corresponde a los diferentes episodios de transporte y deposición, y la aplicación de técnicas con resolución espacial a ese nivel parece, hipotéticamente, adecuada para la investigación.

En la llanura aluvial, los objetivos se encaminaron a averiguar cual es el volumen de materiales procedentes de la Sierra Minera depositados en el cauce, cómo algunos de esos metales se removilizan por mecanismos postdeposicionales en la zona no saturada y como los metales son transferidos a la vegetación existente en el curso bajo de la rambla. La escala de observación de los fenómenos es claramente distinta a la de las anteriores zonas. Por ello, aparte de las técnicas anteriormente mencionadas de caracterización básica de los materiales se aplicaron técnicas geofísicas de carácter no invasivo que nos permiten reconocer la extensión y dimensiones de la difusión de la contaminación en esas zonas. Entre los métodos de investigación geofísica se aplicaron técnicas de tomografía eléctrica con determinación de dos propiedades distintas en profundidad: resistividad y polarización inducida.

## 4.1. Áreas fuente y mineralización: La Crisoleja

### 4.1.1. Introducción

El yacimiento de la Crisoleja se localiza en la parte más alta de la Sierra Minera, con pendientes hacia las dos vertientes, aquella que finaliza en el Mar Mediterráneo y la que acaba en el Mar Menor. Las características geológicas de esta zona están ligadas a la existencia de un gran domo volcánico (dacitas y traquiandesitas post-miocenas), acompañado de un cortejo de diques volcánicos relacionados con una intensa alteración hidrotermal, acompañada de mineralizaciones, fundamentalmente de Fe, y en mucha menor importancia de Pb, Ag, Cu, Sn y algún otro metal subordinado. Una de las consecuencias de la actividad hidrotermal fue la piritización-silicificación de las rocas encajantes del domo volcánico, lo que posteriormente tras un proceso de oxidación dio lugar a un enorme gossan o montera de óxidos, formada por una costra ferruginoso-silíceica que llegaba a superar los 40 metros de espesor en algunas zonas. Por debajo de esta montera, tanto en la roca volcánica como en las rocas encajantes se desarrolló un stockwork o reticulado de vetillas mineralizadas, en algunos casos con estaño (casiterita xiloide, característica de las mineralizaciones de la Sierra). En la figura 4.1.1. se representa, en sección, un esquema geológico del domo volcánico de La Crisoleja y de las mineralizaciones epitermales asociadas. Para poder observar bien ese domo, se debe tomar un camino que va hacia el oeste, a la antigua mina de “Segundo Carbonato”.

Estas mineralizaciones dieron lugar a dos tipos de explotaciones mineras: por una parte pequeñas excavaciones muy selectivas de reducidas dimensiones (ratoneras), para buscar el estaño, el plomo y la plata; y por otro lado explotaciones a cielo abierto para extraer el mineral de Fe de la montera.



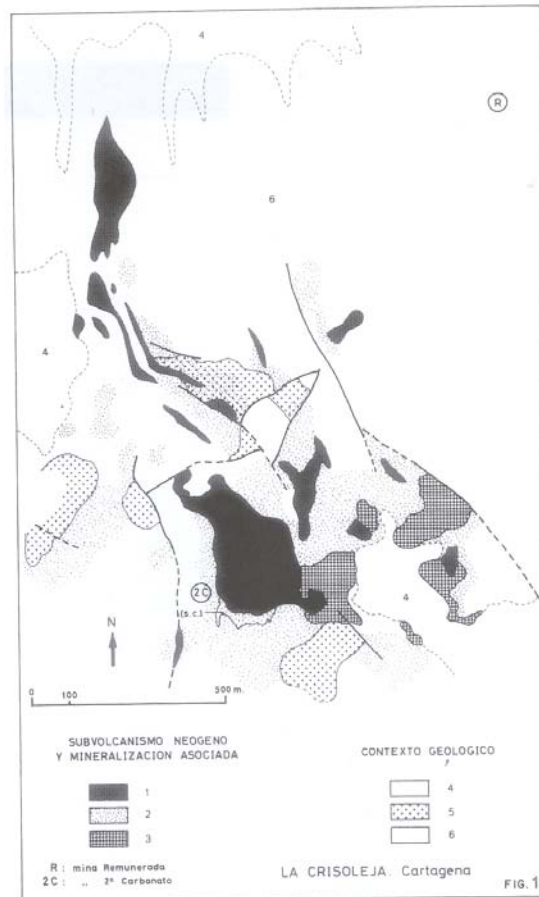
Figura 4.1.1. Vista general de la zona de la Crisoleja

Las explotaciones de Fe de la Crisoleja tuvieron gran importancia a finales del siglo XIX y principios del XX, especialmente entre 1875 y 1902, con producciones del orden de las 300.000 toneladas año. La más importante fue la mina La Lucera, desde donde se construyó una instalación de cable aéreo o funicular para transportar el mineral de Fe hasta la bahía de Portmán, donde con ayuda de largos pantalanes atracaban los barcos mineraleros que exportaban el mineral. Hacia 1914 se abandonaron estas explotaciones de Fe ya que sus bajas leyes, del orden del 30% de Fe, no las hacía competitivas frente a los yacimientos del norte de España.

La alteración hidrotermal presenta en superficie una aureola de aproximadamente 500 m. de radio centrada sobre el domo subvolcánico principal.

La silicificación acompañante se manifiesta bajo dos formas:

- Stockwork, se desarrolla a favor de fisuras y planos de esquistosidad, lo que da lugar a un reticulado de vetillas, milimétricas a centimétricas, que penetran íntimamente a las rocas subvolcánicas y encajantes, preferentemente a las filitas.
- Silicificaciones masivas, entre las que se distinguen dos tipos: a) Silicificaciones de contacto, las cuales dan lugar a pequeñas concreciones, incrustaciones y bandas silíceas, irregulares y difusas, con nódulos de jaspe, que se localizan a lo largo y a favor de los contactos intrusivos, y b) Silicificaciones tabulares, que alcanzan un gran desarrollo, tanto en extensión (superior a 100000 m<sup>2</sup>) como en espesor (15 a 20 m.), presentando una textura compacta, de gran dureza, y un notable contenido en Fe (30%).



**Figura 4.1.2.** Mapa geológico simplificado de La Crisoleja. 1. Dacitas dominantes, con alteración hidrotermal y stockwork silíceo mineralizado. 2. Aureola de alteración hidrotermal en las rocas encajantes, con silicificaciones de contacto y stockwork mineralizado. 3. Silicificaciones ferruginosas tabulares, masivas, mineralizadas. 4. Derrubios y escombreras mineras. 5. Mioceno. 6 Substrato bético (filitas, esquistos y cuarcitas alpujárrides y nevado-filábrides). (Extraída de Arribas, et al. 1984)

Las mineralizaciones (Fe, Pb, Zn, Mn, Sn y Ag, en orden cuantitativamente decreciente) se presentan asociadas a los procesos de silicificación y alteración hidrotermal. Su distribución es la siguiente:

El Fe aparece especialmente asociado a las silicificaciones tabulares (30 % Fe). Microscópicamente se observan cristales de cuarzo, idiomorfos a subidiomorfos, y agregados criptocristalinos, donde la hematites forma masas irregulares y también aureolas alrededor de los cristales de cuarzo.

El Pb (1 a 3 %) se encuentra tanto en el stockwork como en las silicificaciones, y alcanza también la mayor concentración en las masas silíceo-ferruginosas tabulares.

El Sn, que oscila alrededor de 300 ppm, aparece distribuido en las silicificaciones ferruginosas tabulares, en las silicificaciones de contacto, y en el

stockwork. En este último caso, los mayores valores corresponden al stockwork desarrollado en las rocas encajantes, filitas y esquistos, ya que los valores de Sn son más bajos en el stockwork que afecta a las rocas subvolcánicas.

Partiendo de esta información previa y la situación de la Crisoleja en la Sierra Minera se planteó la caracterización geoquímica de los diferentes materiales, de los suelos desarrollados sobre los mismos y la retención de metales por parte de la vegetación existente y la posible lixiviación de metales hacia el medio hídrico.

#### 4.1.2. Materiales y métodos

##### 4.1.2.1. Muestreo y preparación de muestras

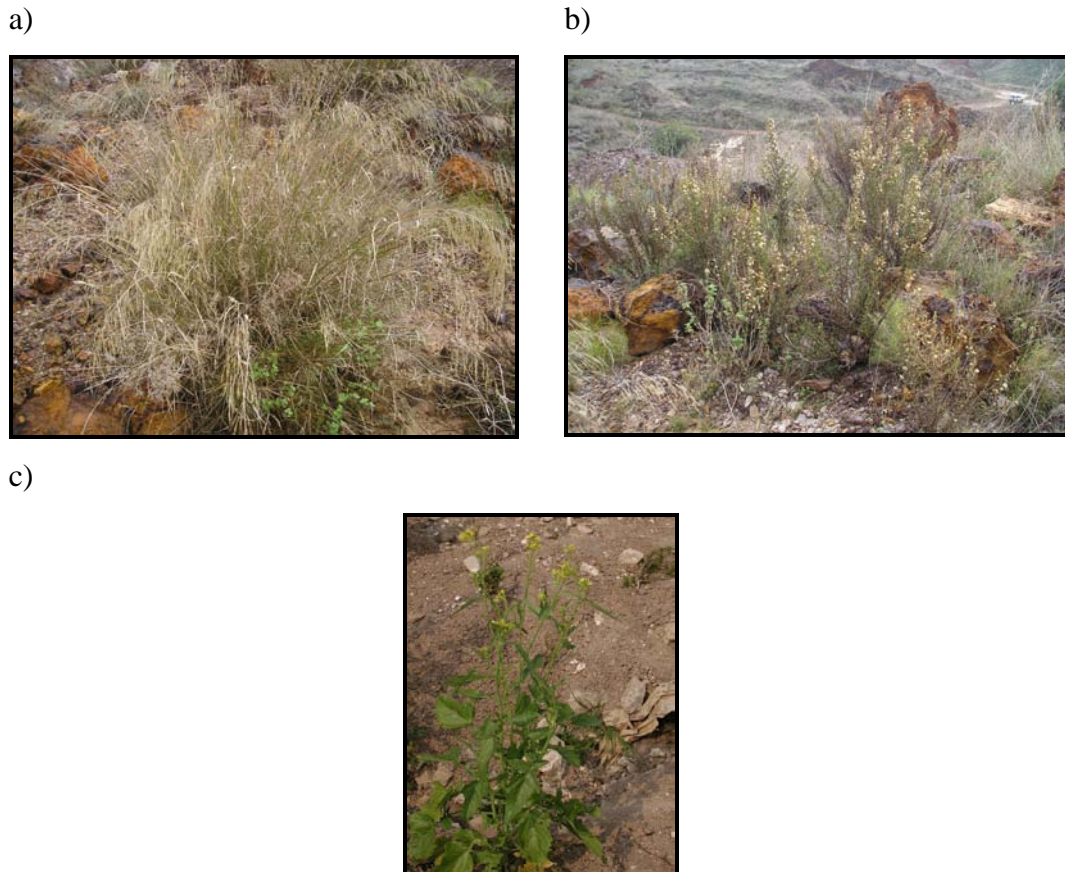
Se realizó una campaña de muestreo para recolectar tres tipos de muestras: rocas, suelos y plantas. Se muestrearon 7 tipos de rocas diferentes: 2 de la zona de alteración hidrotermal de sulfuros, 4 de la zona de alteración silíceá y 1 de la montera de óxidos. Asimismo se seleccionaron suelos de 3 tipos, aquellos desarrollados sobre la zona de óxidos, los que están sobre la zona de alteración hidrotermal y por último los que están en la zona de residuos procedentes de la fundición de óxidos, donde se obtenía el Fe por tostación.



**Figura 4.1.3.** La Crisoleja, zona de alteración hidrotermal, con colores claros



En cuanto a plantas se muestrearon 3 tipos distintos de plantas, todas ellas con antecedentes documentados de su comportamiento como acumuladores de metales: *Piptatherum miliaceum* (Garcia, G. et al., 2004), *Ditrichia viscosa* (Nogales, R. & Benítez, E. 2006) y *Hirsfeldia incana* (Gisbert et al., 2006; Quartacci et al., 2005). El suelo rizosférico (unos 3cm) debajo de cada planta fue igualmente recolectado, al ser la fracción mineral en contacto directo con la zona radicular.



**Figura 4.1.4.** Plantas muestreadas en la zona de la Crisoleja: a) *Piptatherum miliaceum*; b) *Ditrichia viscosa*; c) *Hirsfeldia incana*

Tanto las muestras de rocas como las muestras de suelo fueron preparadas de forma similar, con secado a 60 °C en estufa y tamizadas para obtener la fracción inferior a 63  $\mu\text{m}$ , fracción de uso habitual en los estudios ambientales (Forstner, U., 1989). Ambos materiales (rocas y suelos) fueron preparados para análisis por fluorescencia de rayos X por medio de la elaboración de pastillas por prensado (“pressed powder pellets”). Para ello se utilizaron 5 gramos de muestra finamente pulverizada, homogenizados en un mortero de ágata y mezclados con 0.4 g de Elvacite (metilmetacrilato) como agente compactante para hacer una pastilla de 4 cm de diámetro

adaptada a las dimensiones de los portamuestras de la instrumentación. Dicha pastilla se obtuvo por prensado en émbolos de la dimensión adecuada 20 Tn/cm<sup>2</sup> durante 1 minuto.

La identificación de fases minerales en las muestras se realizó mediante la técnica de difracción de polvo cristalino, utilizando el material pulverizado en mortero de ágata. Asimismo, y tras del secado, se obtuvo por tamizado la fracción de los suelos inferior a 2 mm según proceso normalizado (NRCS, 2004) para la medición de pH y conductividad. Para medir el pH se utilizó el método potenciométrico que utiliza una relación suelo-agua 1:2.5 y un pH-metro WTW pH330 después de 15 minutos manteniendo en agitación la mezcla suelo agua milliQ. También se determinó la conductividad con un conductímetro CRISON 524 después de 15 minutos de mezcla de suelo con agua milli-Q utilizando una relación 1:5.

En las muestras de suelos se realizó en análisis granulométrico mediante tamizado para las fracciones de tamaño superior a 500 µm, utilizando tamices certificados (CISA SL, Barcelona) de 2 mm, 1 mm y 500 µm. La distribución de las fracciones menores de 500 µm se realizó mediante un equipo de difracción láser Malvern/Mastersizer E.

Las muestras de plantas fueron lavadas con agua Milli-Q, para eliminar el material superficial adherido a las mismas y se separaron la parte aérea (tallos y hojas) y el sistema radicular. Ambas fracciones fueron secadas a 60°C y reducidas a polvo con el uso de un molino de cuchillas. De cada muestra se prepararon tres pastillas por prensado, de 2 cm de diámetro, con un peso de 0.250 gramos cada una, para su posterior análisis por fluorescencia de rayos X mediante dispersión de energía (EDXRF) para la determinación química elemental.

#### ***4.1.2.2. Instrumentación analítica***

Para el análisis elemental se utilizaron 2 equipos de XRF. En el caso de las rocas y los suelos se utilizó un espectrómetro de fluorescencia de rayos X por dispersión de longitud de onda WDXRF. El equipo es un espectrómetro comercial Bruker S4 Explorer equipado con un tubo de rayos X de Rh de 1 kW (0-50 kV, 0-50 mA); cuatro cristales analizadores (OVO-B, OVO-55, LiF200 y PET) y dos detectores: a) un detector de flujo proporcional para la detección de energías correspondientes a los elementos ligeros y b) un detector de centelleo para el registro del rango de energías

correspondiente a los elementos pesados. Este equipo nos permite la determinación de un amplio rango de elementos (de B a U) con un tiempo de medida de 20-60 s por elemento. La resolución energética y la eficiencia para cada elemento vienen determinadas tanto por la apertura del colimador como por el cristal analizador empleado (por ejemplo la resolución combinando los dos efectos para la línea  $K_{\alpha}$  del Cu es de unos 40 eV). El análisis fue hecho en una atmósfera de vacío permitiendo la detección de los elementos de Z bajo.

Todas las muestras fueron analizadas para obtener el espectro de fluorescencia e identificar los picos de las líneas de rayos X características de los elementos presentes en la muestra. El análisis cuantitativo se realizó con el uso de un método de análisis sin patrones de calibración (“standardless”) incluido dentro del software del equipo (Spectra Plus/Bruker AXS).

El espectrómetro EDXRF utilizado para hacer las medidas de los contenidos elementales en material vegetal y de suelos rizosféricos es un equipo experimental, existente en el Centro de Física Atómica de la Universidad de Lisboa (CFAUL). El equipo dispone de un tubo de rayos X con ánodo de W y un ánodo secundario de molibdeno. Con esta configuración es posible obtener una fuente monocromática, que hace posible seleccionar la energía más adecuada para una muestra determinada. El tubo de rayos X, el ánodo secundario y la muestra están en una geometría triaxial. Esto permite una disminución en el fondo, utilizando las ventajas del efecto de polarización del haz incidente de rayos X del tubo. La alimentación se realiza mediante un generador Philips de rayos X (PW 1140/00/60 3 kW).

Para reducir el fondo y mejorar los límites de detección, se colocó un filtro de plata entre el haz primario y el ánodo secundario para absorber la parte baja de las energías del espectro de la radiación de fondo. Otra modificación importante en el camino óptico es la presencia de 2 colimadores de plata, para definir precisamente la dirección del haz secundario que incide en la muestra y de este modo tener bien determinada el área. Otros dos colimadores de plata con 1 mm de apertura definen la dirección del haz para que incida sólo en el área activa del detector y a su vez minimizan parcialmente el fondo espectral.

La radiación característica emitida por los elementos presentes en la muestra es detectada por un detector Si(Li) refrigerado por nitrógeno líquido con una resolución energética efectiva de 130 eV a 5.9 keV. Las estimaciones cuantitativas fueron realizadas a través del método de parámetros fundamentales (Rindby, 1989).

Las determinaciones mineralógicas de rocas y suelos se realizaron mediante el uso de un difractómetro de rayos X Bruker D-5005, equipado con un tubo de Cu y espejos Göbel como monocromadores. Los difractogramas fueron adquiridos en intervalos de 0.05° de ángulo 2θ con un tiempo de adquisición de 6 s por paso a 40 kV y 30 mA. Los espectros fueron recopilados en la región angular entre 4 y 60° de 2θ. La identificación de fases se realizó por medio de las bases de datos internacionales del ICDD (Pensylvania, USA). La composición mineralógica semicuantitativa se realizó a partir de la medida de las líneas principales de las fases identificadas, el uso de constantes de difracción previamente calculadas experimentalmente y la aplicación del método de Chung (1974). No se realizaron estimaciones del material amorfo, por lo que los resultados están calculados únicamente sobre las fases cristalinas identificadas.

**4.1.3. Resultados**

**4.1.3.1. Análisis de rocas**

La composición mineralógica semicuantitativa de las muestras a partir de los espectros de difracción rayos X se presenta en la tabla 4.1.1. Los depósitos minerales ferruginosos, explotados en la antigüedad se hallan compuestos mayoritariamente por cuarzo y una mezcla de óxidos de hierro (goethita y hematites) con un contenido ligeramente superior de sílice.

**Tabla 4.1.1.** Composición mineralógica de las rocas de La Crisoleja (Valores en % calculados a partir de espectros de difracción utilizando el método de Chung, F.H., 1974)

	Minerales silícicos			Minerales de Fe		Otros minerales				
	Ópalo	Tridimita	Cuarzo	Goetita	Hematites	Jarosita	Halita	Illita	Calcita	
<b>Aureola externa</b>										
Rocas calcáreas			2		5	2				91
Rocas alteradas hidrotermalmente	25	20	24		14	4		12		
<b>Zona silicificada</b>										
Jasperoides	16	20	36	16	10	2				
Zonas ricas en Fe			19	36	38					7
Rocas cuarzo-jarosíticas			68			23	9			
Zonas cuarcíticas			85		8	8				



As		280	910	1440	1290		350
Sr	345		25			50	
Ba					360		360
Pb	6600	21900	18030	15820	11680	5380	9290

Los resultados del análisis químico se corresponden a grandes rasgos con los datos emanados de la composición mineralógica, con mayores contenidos de silicio en las zonas cuarcíticas y de silicificación, calcio en las rocas carbonatadas y hierro en los materiales ferruginosos. Respecto a los elementos constituyentes de la mineralización generalizada de la Sierra de Cartagena- La Unión, algunos datos merecen especial atención. El plomo se presenta de forma ubicua en todo tipo de rocas, con un valor mínimo de un 0.5 % en las rocas cuarcíticas y un valor de un 2.2% en las rocas de alteración hidrotermal. Ello no hace más que confirmar el carácter de la anomalía geoquímica de plomo en toda la región ya que incluso las rocas no especialmente afectadas por los procesos de removilización hidrotermal ya contienen cantidades extremadamente altas de dicho metal. Así mientras que los valores de Pb en las rocas carbonatadas de la corteza terrestre son de unos  $5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  (Reimann & Caritat, 1998) en el caso de la aureola externa de La Crisoleja los valores para dicho tipo de rocas son de  $6600 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , tres órdenes de magnitud por encima de la media.

Otro elemento de interés medioambiental es el arsénico, presente en casi todos los tipos de rocas, con excepción de las rocas calizas y las cuarcíticas, pero siempre en valores muy por encima de la normalidad (promedio cortical alrededor de  $2 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ). Por el contrario, los contenidos de zinc, metal presente de forma abundante en las mineralizaciones a gran escala de la Sierra de Cartagena- La Unión, en la zona de La Crisoleja quedan relativamente restringidos a su asociación con las rocas ferruginosas. Los valores obtenidos para cobre están unas 2-3 veces por encima de los valores habituales en las rocas, suelos y sedimentos de la corteza terrestre.

#### ***4.1.3.2. Análisis de suelos rizosféricos***

Los resultados del análisis de los suelos existentes en la zona radicular de las plantas muestreadas se detallan en la tabla 4.1.3. Los resultados se presentan para suelos existentes en tres zonas distintas del área de La Crisoleja:: a) zona de alteración

hidrotermal, b) zona de óxidos de hierro y c) zona con residuos (materiales escoriáceos) de tostación de hierro.

**Tabla 4.1.3.** Composición química de los suelos bajo las plantas recolectadas (resultados promedio expresados en  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )  $n=3$

	Zona de óxidos de hierro			Zona hidrotermal			Residuos minero-metalúrgicos		
	<i>Piptatherum</i>	<i>Ditrichia</i>	<i>Hirsfeldia</i>	<i>Piptatherum</i>	<i>Ditrichia</i>	<i>Hirsfeldia</i>	<i>Piptatherum</i>	<i>Ditrichia</i>	<i>Hirsfeldia</i>
Na	2450	1410	1260	965	1110	660	2000	2150	820
Mg	5120	5730	6450	5400	2950	2770	9890	8320	3920
Al	129700	104820	90530	55590	26630	19900	54000	66700	25835
Si	245470	231470	238470	234270	288350	268750	169870	186670	165200
P	875	920	1135	920	1090	1220	1350	1050	425
S	2120	3040	3520	4320	6520	8400	7080	6760	3100
Cl	160	250	300	420	330	210	800	360	300
K	22650	22155	19330	12450	7230	6120	9870	11620	3780
Ca	8790	11930	11000	25210	6500	3870	45930	8360	5350
Ti	9120	13200	12420	10440	12900	13080	3570	5350	2700
Mn	355	280	140	140	50	50	1040	950	400
Fe	98580	138540	147870	192700	166530	206080	221530	254810	355340
Cu	170	200	210	200	170	180	340	465	320
Zn	365	420	380	300	160	120	3220	2000	1350
As	130	275	270	650	760	640	510	485	530
Sr	95	100	60	60	50	0	100	75	50
Pb	9290	15640	18300	19870	22170	21710	27600	29070	29530

Los resultados de la composición química de dichos niveles edáficos los podemos interpretar en base a la composición de las rocas donde se hallan ubicados dichos suelos. Así la concentración de plomo en los suelos existentes sobre las rocas ferruginosas y la zona hidrotermal presenta unos valores relativamente similares a las rocas sobre las que se asientan. En cambio, los suelos enclavados sobre las escorias de fundición tienen valores superiores en un 30% aproximado a cualquiera de las rocas analizadas, lo que supone que el proceso minero-metalúrgico implica un grado de afectación medioambiental suplementario en relación a la afectación por Pb. Esto ocurre de forma análoga para el Zn, con enriquecimientos aún más pronunciados que en el caso del plomo.

Un aspecto a destacar es el comportamiento del arsénico, que presenta unos valores más bajos en los suelos sobre materiales ferruginosos que en las rocas sobre las

que se hallan, hecho que puede ser debido a lixiviación en el proceso de formación del suelo o a su captura por la vegetación.

Los test de extracción/lixiviación siguiendo el protocolo DIN38414-S4 y posterior análisis por plasma de inducción (ICP-AES) se realizaron para determinar los elementos de control y seguimiento para gran parte de normativas de contaminación por metales (Cd, Cu, Ni, Pb y Zn). Los resultados obtenidos para los suelos recolectados bajo la vegetación estudiada se presentan en la tabla 4.1.4.

**Tabla 4.1.4.** Contenido de metales en los extractos DIN 38414-S4 (Valores en  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )

		<b>Cd</b>	<b>Cu</b>	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>	<b>Zn</b>
Óxidos crisoleja	<i>Piptatherum miliaceum</i>	0.000	0.000	0.000	0.125	0.000
	<i>Ditrichia viscosa</i>	0.000	0.000	0.000	0.085	0.000
	<i>Hirsfeldia incana</i>	0.000	0.000	0.000	0.075	0.000
Alunitas crisoleja	<i>Piptatherum miliaceum</i>	0.000	0.052	0.000	0.160	0.000
	<i>Ditrichia viscosa</i>	0.000	0.000	0.000	0.145	0.000
	<i>Hirsfeldia incana</i>	0.000	0.000	0.000	0.095	0.000
Residuos crisoleja	<i>Piptatherum miliaceum</i>	0.000	0.110	0.000	0.450	0.060
	<i>Ditrichia viscosa</i>	0.000	0.020	0.000	0.400	0.000
	<i>Hirsfeldia incana</i>	0.000	0.000	0.000	0.090	0.000
	H <sub>2</sub> O Milli-Q	0.000	0.003	0.000	0.040	0.000

Como puede apreciarse en la tabla los valores mas elevados corresponden a Pb, que es lixiviable en todas las muestras estudiadas. Cu y Zn también presentan valores detectables en algunas muestras, mientras que Cd y Ni (valores por debajo del límite de detección en esta área, para rocas y suelos) no se detectan en los lixiviados en los suelos de la zona de La Crisoleja. Los valores de Pb determinados en los lixiviados no superan en ningún caso los  $0.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , valor límite establecido para considerar residuos como de riesgo potencial (Real Decreto 1481/2001 y Decret 1/1997) aunque en la zona de los suelos con escorias de fundición se acercan a dicho valor normativo.



Los análisis del tamaño de partícula de los suelos de La Crisoleja se detallan en la tabla 4.1.5. Son suelos de tipo arenoso, poco evolucionados como corresponde a la zona de desmantelamiento erosivo en que se hallan, con unos contenidos muy bajos de material limo-arcilla. Ello implica que en el caso de las intensas precipitaciones de carácter tormentoso, que esporádicamente se presentan en la región el drenaje subsuperficial es elevado, con una baja capacidad de retención hídrica, por lo que los elementos solubles presentes en dichos suelos tienen buenas posibilidades de migración hacia las zonas bajas de la rambla.

**Tabla 4.1.5.** Textura del suelo (Tamaño de grano de las partículas del suelo)

Zona	Vegetación	% <63 $\mu\text{m}$	% 63-500 $\mu\text{m}$	% 500-2000 $\mu\text{m}$	% >2000 $\mu\text{m}$
Zona de óxidos	<i>Piptatherum miliaceum</i>	7.3	22.2	27.6	42.8
	<i>Ditrichia viscosa</i>	1.6	7.1	24.1	67.2
	<i>Hirsfeldia incana</i>	3.2	12.2	23.2	61.4
Zona de alteración hidrotermal	<i>Piptatherum miliaceum</i>	5.2	18.5	22.3	54.0
	<i>Ditrichia viscosa</i>	6.6	24.4	40.2	28.7
	<i>Hirsfeldia incana</i>	11.5	34.7	33.2	20.5
Zona de residuos mineros	<i>Piptatherum miliaceum</i>	4.0	21.8	15.2	58.9
	<i>Ditrichia viscosa</i>	3.7	10.9	14.0	71.4
	<i>Hirsfeldia incana</i>	3.6	10.1	15.6	70.7

La conductividad y el pH se determinaron siguiendo los procedimientos normalizados del NRCS, 2004 y también al principio y al final de la extracción DIN 38414-S4 como se estipula en el procedimiento. Los resultados se pueden observar en la tabla 4.1.6. Como resultado más destacable, hay que subrayar el carácter de pH básico de todas las muestras estudiadas.

#### 4.1.3.3. Análisis de plantas

Los resultados de los análisis por EDXRF utilizando la instrumentación experimental del Centro de Física Atómica de la Universidad de Lisboa se presentan en la tabla 4.1.7. Cada una de estas plantas fue dividida en parte aérea (ramas) y parte subterránea (raíces). Se determinaron 17 elementos, 5 macroelementos (P, S, Cl, K y

Ca), 7 microelementos (Ti, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn y As) y 5 elementos no esenciales (Se, Br, Rb, Sr y Pb).

Por último se calcularon los coeficientes de transferencia de algunos elementos desde el suelo hacia las diferentes partes de la planta (tabla 4.1.8.).

Los análisis efectuados en las muestras vegetales exhiben las mayores acumulaciones de metales tales como Fe, Zn y Pb en las raíces de *Piptatherum miliaceum* y en la parte aérea de *Ditrichia viscosa*. El nivel de acumulación de Pb en *Piptatherum miliaceum* es muy elevado como cabía esperar por los estudios previos realizados en la misma zona (García, G., et al, 2003, 2004) y sobrepasa el nivel de 1000 mg·kg<sup>-1</sup> establecidos por Baker (1999) para clasificar dicha planta como hiperacumuladora de Pb, y con aplicación potencial, tanto para trabajos de revegetación del área minera como en procesos de fitorremediación. En cualquier caso, dicha especie vegetal puede satisfacer sobradamente el primero de dichos cometidos.

El uso de plantas a efectos de fitorremediación para trabajos de restauración medioambiental de suelos contaminados por metales está condicionado por una mayor acumulación en la parte aérea que en las raíces. En este sentido la planta que muestra una mayor acumulación de Pb en la parte aérea es *Ditrichia viscosa* aunque esto no se cumple para todas las zonas, ya que en la zona de residuos mineros la máxima acumulación se produce en *Hirsfeldia incana*.

En la zona de La Crisoleja parece difícil una alta acumulación de Pb en la parte aérea a causa de la baja solubilidad de Pb en condiciones de pH básico. A pesar de ello, y a partir de los análisis efectuados, se demuestra una clara transferencia de metales hacia la vegetación del área de estudio.

Si se compara los resultados obtenidos con las concentraciones determinadas en otras plantas en zonas mineralizadas se observa que los niveles de Pb en la parte aérea de *Ditrichia viscosa* (que van de 121 a 492 mg·kg<sup>-1</sup>) son claramente inferiores a los valores encontrados en plantas hiperacumuladoras de mineralizaciones Pb/Zn en zonas mediterráneas, con valores de 1210 mg·kg<sup>-1</sup> para *Thlaspi ochroleucum* y 2300 mg·kg<sup>-1</sup> para *Cistus incanus ssp. Creticus*, en la mina de Thasos, Grecia, reportados por Kelepertsis and Bibou (1991) y Konstantinou and Babalonas (1992). Únicamente los niveles de *Piptatherum miliaceum* se aproximan a valores de hiperacumulación.

LA CRISOLEJA

**Tabla 4.1.6.** Propiedades físico-químicas básicas (pH y conductividad) siguiendo los procedimientos del NRCS, 2004 y el DIN 38414-S4

Zona de muestreo	Vegetación	NRCS				DIN 38414-S4			
		pH 1:2,5 (Potenciom.)	Conductividad 1:2,5 (mS/cm)	pH 1:5	Conductividad 1:5 (mS/cm)	pH inicial	Conductividad inicial (µs/cm)	pH final	Conductividad final (µs/cm)
Zona de óxidos	<i>Piptatherum miliaceum</i>	8.36	165.80	8.48	107.40	9.15	56.40	8.35	104.70
	<i>Ditrichia viscosa</i>	8.44	336.00	8.53	213.00	9.35	80.20	8.81	110.60
	<i>Hirsfeldia incana</i>	8.28	549.00	8.33	346.00	9.12	103.80	8.43	168.00
Zona hidrotermal	<i>Piptatherum miliaceum</i>	8.44	367.00	8.38	227.00	9.30	80.50	8.41	140.00
	<i>Ditrichia viscosa</i>	8.50	160.40	8.55	110.00	9.48	44.10	9.07	66.70
	<i>Hirsfeldia incana</i>	8.47	93.30	8.62	62.90	9.51	30.60	9.18	51.10
Zona de residuos mineros	<i>Piptatherum miliaceum</i>	7.48	698.00	7.51	438.00	8.42	106.50	7.67	211.00
	<i>Ditrichia viscosa</i>	7.90	209.00	8.07	126.10	8.46	37.40	7.94	93.80
	<i>Hirsfeldia incana</i>	8.32	164.80	8.37	122.70	9.17	34.20	8.76	77.30

**Tabla 4.1.7.** Coeficientes de transferencia suelo/planta para las raíces y para la parte aérea.

Especie	Óxidos de hierro						Zona de alteración hidrotermal						Residuos mineros					
	<i>Piptatherum</i>		<i>Ditrichia</i>		<i>Hirsfeldia</i>		<i>Piptatherum</i>		<i>Ditrichia</i>		<i>Hirsfeldia</i>		<i>Piptatherum</i>		<i>Ditrichia</i>		<i>Hirsfeldia</i>	
	ramas/ suelo	raíces/ suelo	ramas/ suelo	raíces/ suelo	ramas/ suelo	raíces/ suelo	ramas/ suelo	raíces/ suelo	ramas/ suelo	raíces/ suelo	ramas/ suelo	raíces/ suelo	ramas/ suelo	raíces/ suelo	ramas/ suelo	raíces/ suelo	ramas/ suelo	raíces/ suelo
Mn	0.06	0.43	0.28	0.02	0.21	0.10	0.09	0.23	0.74	0.13	0.50	0.34	0.04	0.04	0.04	0.01	0.06	0.04
Fe	0.00	0.23	0.03	0.01	0.00	0.01	0.00	0.06	0.02	0.01	0.00	0.01	0.01	0.02	0.01	0.00	0.01	0.00
Cu	0.02	0.06	0.10	0.05	0.02	0.02	0.03	0.07	0.07	0.07	0.02	0.02	0.01	0.02	0.03	0.03	0.02	0.02
Zn	0.08	0.55	0.30	0.05	0.32	0.07	0.24	0.68	0.59	0.23	0.48	0.80	0.02	0.06	0.03	0.01	0.15	0.05
As	0.03	0.03	0.07	0.02	0.02	0.02	0.01	0.06	0.02	0.01	0.02	0.02	0.01	0.07	0.02	0.03	0.03	0.02
Sr	0.21	0.33	0.68	0.13	1.82	0.45	0.28	0.27	0.93	0.44			0.12	0.14	0.30	0.14	1.74	0.44
Pb	0.00	0.12	0.03	0.02	0.01	0.01	0.00	0.08	0.02	0.01	0.01	0.01	0.00	0.07	0.00	0.02	0.01	0.01

LA CRISOLEJA

**Tabla 4.1.8.** Contenido elemental en plantas (Valores promedio en mg·kg<sup>-1</sup> para n=3)

	Óxidos de hierro						Zona de alteración hidrotermal						Residuos mineros					
	Piptatherum		Ditrichia		Hirsfeldia		Piptatherum		Ditrichia		Hirsfeldia		Piptatherum		Ditrichia		Hirsfeldia	
	ramas	raíces	Ramas	raíces	Ramas	raíces	ramas	raíces	ramas	raíces	ramas	raíces	ramas	raíces	ramas	raíces	ramas	raíces
P	7470	11200	15710	10355	9235	7515	10080	11340	7845	7850	8400	7780	9855	9540	10200	8300	8700	8340
S	1585	6370	1700	1925	10520	6130	1950	3880	1720	1680	11105	7850	1760	2070	1760	1500	12475	5920
Cl	1540	1080	4655	2360	6430	995	1900	1460	1980	3330	8500	1675	4200	4310	2820	2980	5165	1695
K	6675	3360	4325	2050	10480	7610	9580	5695	5820	2230	6650	5465	9420	4900	4170	2030	7830	11890
Ca	1595	1720	12720	1035	15580	3490	2220	3250	9290	2070	15200	5420	2400	4375	8840	2760	18330	4530
Ti	20	750	265	65	40	40	20	525	220	60	120	80	14	47	95	16	38	27
Mn	20	150	80	5	30	15	13	33	40	7	26	18	50	40	45	7	25	18
Fe	435	22680	4115	1270	690	950	440	12100	3200	940	865	1370	1210	4420	1470	450	2250	1440
Ni	6	17	5	3	4	3	2	30	2	2	1	9	3	5	3	2	7	5
Cu	3	10	20	10	4	4	7	15	11	13	3	4	4	9	9	9	6	6
Zn	30	200	125	20	120	30	70	200	95	40	60	96	50	200	85	34	210	70
As	4	4	20	5	5	5	5	40	14	8	14	16	6	36	9	17	16	10
Se	1	1	1	1	1	1	1	2	1	1	1	1	0	1	1	1	1	1
Br	7	12	20	7	36	5	16	10	13	12	38	8	9	12	17	10	23	7
Rb	1	6	3	1	4	2	1	4	2	1	2	1	1	1	1	1	1	1
Sr	20	30	70	13	110	30	17	17	47	22	120	40	12	15	31	14	95	23
Pb	40	1135	490	250	145	195	85	1590	370	275	300	300	97	1900	120	490	320	350

Las concentraciones de Zn pueden considerarse como relativamente normales habida cuenta del papel del Zinc como oligoelemento esencial para el crecimiento meristemático en vegetales. La acumulación máxima encontrada alrededor de unos  $200 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , aunque podemos resaltar que existen antecedentes, en zonas no mineralizadas, de valores por encima de los  $1000 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  en vegetación del género *Thlaspi* (Reeves and Brooks, 1983).

Del resto de elementos determinados cabe destacar fenómenos de acumulación de arsénico en clara relación con los niveles de dichos elementos encontrados en los suelos rizosféricos. En cuanto al hierro hay que destacar que, a pesar de que los suelos desarrollados sobre los residuos minero-metalúrgicos tienen las concentraciones más elevadas, su transferencia hacia la vegetación es menor.

La tabla 4.1.8. contiene los coeficientes de transferencia de metales del suelo hacia las raíces y hacia la parte aérea para los principales metales y elementos tóxicos (Fe, Cu, Zn, Pb y As) así como Mn y Sr. En general se puede observar que hay muy pocos casos en los cuales el contenido de metales transferido hacia la planta sea muy elevado (considerando elevada que haya en las plantas más de un 20 % del contenido que hay en los suelos). Esto sólo se da para los elementos que suelen ser más móviles como Zn, Mn y Sr y que además actúan como elementos esenciales para el crecimiento de las plantas. En cuanto a la transferencia en las diferentes zonas se observan unos mayores coeficientes de transferencia se pueden observar generalmente en la zona de alteración hidrotermal.

#### **4.1.4. Discusión y conclusiones**

Los resultados de los análisis efectuados en la zona de La Crisoleja permiten apreciar una intensa anomalía geoquímica para los valores de plomo. Estos valores anómalos se presentan tanto en las rocas carbonatadas encajantes de la alteración y de la mineralización, como en los suelos incipientes desarrollados en dicha área, independientemente del tipo de roca en que se desarrollen.

Estos resultados indican un fondo geoquímico regional muy elevado en dicho elemento, por lo que hay que deducir que la “contaminación” por plomo en toda la región es un proceso que sin intervención humana existiría igualmente. La presencia de los restos de una antigua fundición en el área estudiada, sí supone unos aumentos significativos del contenido en zinc, respecto al resto de rocas y alteraciones naturales

analizadas. Igualmente, los suelos sobre los residuos de escorias de fundición tienen un incremento alrededor de un 30% superior al de las rocas con mayor concentración del mismo.

La vegetación presente en La Crisoleja manifiesta procesos de acumulación de metales, principalmente en raíces, que en algún caso pueden considerarse como fenómenos de hiperacumulación. La adaptación de algunas de las plantas estudiadas a las elevadas concentraciones de metales sugiere posibilidades para su uso en labores de restauración y revegetación de espacios mineros abandonados. Los elementos más biodisponibles (los que tienen un mayor coeficiente de transferencia suelo/planta) son Zn, Sr y Mn. Del resto de elementos sólo Pb manifiesta tiene unos coeficientes destacables en el caso de *Piptatherum miliaceum*.

De acuerdo al Real Decreto 1481/2001 estos suelos deberían ser considerados como residuos de tipo II ya que tienen un valor por encima de los 2000 mg·kg<sup>-1</sup>, valor límite de esta normativa. De todas formas la aplicación de dicha normativa está fuera de lugar para estas zonas ya que el propio fondo geoquímico regional supera con creces dicho valor para la mayor parte de rocas existentes en todo el Distrito minero de Cartagena-La Unión.

#### 4.1.5. Referencias

Arribas, A., Moro, M.C., Ovejero, G., Santiago, L., 1984. El Sn asociado al subvolcanismo neógeno de la Crisoleja, Sierra de Cartagena (Cordilleras Béticas). I Congreso Español de Geología. Tomo II, 403-414.

Baker, A. J. M. 1981. Accumulators and excluders strategies in the response of plants to heavy metals. *Journal of Plant Nutrition*, 3, 643-654.

Baker, A.J.M. 1999. "Metal hyperaccumulator plants: A biological resource for exploitation in the phytoextraction of metal polluted soils" in *Proceedings of the First Meeting of Working Group 2 of COST 837, Swiss FIT, Laussane*.

Chung, FH. 1974. Quantitative interpretation of X-ray Diffraction patterns of mixtures. I. Matrix-flushing method for quantitative multicomponent analysis. *Journal of Applied Crystallography*. 7, 519-525.

Decret 1/1997, de 7 de gener de 1997, sobre la disposició del rebuig en dipòsits controlats. 1997. Generalitat de Catalunya.

DIN 38414-S4. 1984. Schlamm und Sedimente, Bestimmung der Eluierbarkeit mit Wasser. DIN Deutsches Institut für Normung, Berlin, 1984.

Fortsner, U. 1989. Contaminated sediments: lectures on environmental aspects of particle -associated chemicals in aquatic systems. 157 pp. Springer.

García, G., Faz, A., Conesa, H.M. 2003. Selection of autochthonous plant species from SE Spain for soil lead phytoremediation purposes. *Water, air and soil pollution*, 3, 243-250.

García, G., Faz, A., Cunha, M. 2004 Performance of *Piptatherum miliaceum* (Smilo grass) in edaphic Pb and Zn phytoremediation over a short growth period. *International biodeterioration and biodegradation*. 54, 245-250

Gisbert, C., Clemente, R., Navarro-Aviñó, J., Baixauli, C., Giner, A., Serrano, R., Walker, D.J., Pilar Bernal, M. 2006. Tolerance and accumulation of heavy metals by Brassicaceae species grown in contaminated soils from Mediterranean regions of Spain. *Environmental and experimental botany*. 56, 19-27.

Kabata-Pendias, A. 2001. Trace elements in soils and plants, third. Ed. CRC Press. LLC, Boca Raton. 413 pp.

Kelepertsis, A.E. & Bibou, A., 1991. Heavy metal contamination of soils at old mining sites on Thasos Island, Greece. *Environmental Geochemical Health*, 13, 23-28.

Konstantinou, M., & Babalonas, D. 1992. Geobotanische Untersuchung auf Galmei-Erzhalde auf der Insel Thassos (Griecheland). *J. Agronomy Crop Science*, 168, 1-9.

Martin, C.W. 2000. Heavy metal trends in floodplain sediments and valley fill, River Lahn, Germany. *Catena* 39 (1), 53-68.

Nogales, R., Benítez, E. 2006. Absorption of Zinc and Lead by *Dittrichia viscosa* Grown in a Contaminated Soil Amended with Olive-Derived Wastes. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*. 76, 538-544.

NRCS (Natural Resources Conservation Services) Soil Survey Laboratory Methods Manual. Version 4.0. Soil Survey Investigations report N° 42. 2004. 735pp. <<http://soils.usda.gov/technical/lmm/>>

Pérez-Sirvent, C., Martínez-Sánchez, M.J., García-Lorenzo, M.L., Molina, J., Tudela, M.L., 2009. Geochemical background levels of zinc, cadmium and mercury in anthropically influenced soils located in a semi-arid zone (SE, Spain). *Geoderma*, 148, 307-317.

Quartacci, M.F., Argilla, A., Baker, A.J.M., Navarri-Izzo, F. 2005. Phytoextraction of metals from a multiply contaminated soil by Indian mustard. *Chemosphere* 59, (9), 1249-1255.



Real Decreto 1481/2001, de 27 de diciembre, por el que se regula la eliminación de residuos mediante depósito en vertedero. 2001. Gobierno de España.

Reeves, R.D. & Baker, A.J.M. 2000. Metal-accumulating plants. Pp. 193-229. In: Raskin, I., Ensley, B.D. Phytoremediation of toxic metals . Using plants to clean up the environment. Wiley Inter-Sciences. 304 pp.

Reeves, R.D., & Brooks, R.R., 1983. European species of *Thlaspi* L. (Cruciferae) as indicators of nickel and zinc. *Journal of Geochemical Exploration*, 18, 275-283.

Reimann, C., & Caritat, P. 1998. *Chemical Elements in the Environment: Factsheets for the Geochemist and Environmental Scientist* (p. 398). New York: Springer.

Rindby, A. 1989. Software for energy-dispersive X-ray fluorescence. *X-Ray Spectrometry*, 18, 113–118.

Rudnick, L., Gao, S., 2004. *Composition of continental crust: 1-64* en Holland, H.D. and Turekian, K. K., *Teatrise on Geochemistry*. Elsevier Books.



## **4.2. Procesos de movilidad y transporte en el curso medio de las ramblas**

### **4.2.1. Introducción**

La concentración de metales pesados en sedimentos de ribera está relacionada con su contenido en los sedimentos procedentes de niveles topográficamente superiores, de la situación antecedente y de los acumulados en cada punto con anterioridad (Ciszewski, D., 2002). Los sedimentos de ribera y los del cauce son habitualmente utilizados en prospección geoquímica, para la búsqueda de zonas mineralizadas de interés económico, así como para evaluar posibles eventos de contaminación (“splash geoquímico”) hacia zonas inferiores de la cuenca de drenaje. Los procesos secundarios en los sedimentos incluyen la complejación de metales con ligandos orgánicos e inorgánicos, así como la formación y disolución de precipitados de metales. La movilización post-deposicional también es importante desde un punto de vista ambiental, ya que la lixiviación de los metales pesados (Swennen, R. & Van der Sluys, J., 2002) puede afectar a la calidad de las aguas superficiales y subterráneas y actuar como fuente secundaria de contaminación.

En años recientes, y en zonas de minería metálica, se han llevado a cabo estudios de la acumulación de los metales en sedimentos de ribera, como método para la evaluación de su movilidad a nivel de cuenca y, como se ha mencionado anteriormente, para modelizar potencial contaminación diferida (Alexander-Kwaterczak, U., & Helios-Rybicka, E., 2009; Cappuyns, V., et al., 2006; Cappuyns, V., & Swennen, R., 2004; Swennen, R., et al., 1994).

El estudio de los procesos de movilización y transporte en el cauce medio se realizó en la parte canalizada de la Rambla del Beal, en una zona topográficamente inferior a lugares de minería pretérita y antiguas plantas de procesado mineral. Por ello en esta zona de estudio se mezclan sedimentos procedentes de: a) erosión general de zonas mineralizadas y otras sin menas metálicas, b) vertidos a la red de drenaje de residuos de plantas de concentración y procesado mineral y c) materiales de ambos orígenes removilizados.



**Figura 4.2.1.** Sedimentos depositados en el cauce medio de la Rambla del Beal. Escala vertical de 1m.

La deposición de sedimentos en el cauce medio de los canales de la red de drenaje se realiza en el centro del cauce (“sedimentos de lecho”, “sedimentos de fondo”, en inglés “bed sediments”) o en acúmulos laterales (“sedimentos de ribera”, “sedimentos de margen”, en terminología inglesa “overbank sediments” o “riparian sediments”). En la figura 4.2.1. se muestra este último tipo de sedimentos de la Rambla del Beal.

En la actividades mineras habitualmente se recupera como metal utilizable menos de un 1% del total de material procesado (Field, S., 2003) mientras que el resto de materiales se elimina de forma diferente en función del período histórico, la localización geográfica y la legislación ambiental del momento de explotación. En el distrito minero de Cartagena-La Unión los residuos mineros se depositaron principalmente de tres formas: a) vertido directo a los cauces altos y medios de las ramblas, b) vertido a presas (“pantanos de estériles”) formando las conocidas como “balsas mineras”, c) dispersión difusa en llanura aluvial y d) vertidos en zona costera o incluso en plataforma litoral (Martínez-Sánchez, M.J., 2008).

El contenido elemental de los suelos o sedimentos ha sido clásicamente analizado por métodos químicos, incluyendo digestiones ácidas y técnicas de absorción atómica o de plasma inducido (Gaudino, S., et al, 2007). Sin embargo estos procesos son muy largos y tediosos cuando hay que hacer un gran número de análisis. En esta situación, el uso de técnicas analíticas del estado sólido permite una adecuada evaluación rápida. Las técnicas de análisis de estado sólido, como la fluorescencia de rayos X (XRF) pueden ser una buena solución para este tipo de análisis. El análisis XRF

por dispersión de longitud de onda suele ser una solución habitual en estudios geoquímicos pero normalmente sólo se utiliza para hacer un análisis discontinuo de muestra a lo largo de los perfiles, ya que se debe preparar muestras discretas para la obtención de resultados fiables.

En esta parte del trabajo se evalúa la concentración de metales en los residuos acumulados en las ramblas y su incidencia en el transporte hacia las zonas bajas de la cuenca, por métodos de lixiviación. Asimismo, se aplicó la técnica de microfluorescencia de rayos X al estudio de las variaciones del contenido de metales en el perfil vertical de sedimentos de ribera, como metodología para interpretar procesos mineros históricos, eventos contaminantes y migración post-deposicional en las zonas de acúmulo. Igualmente, se realizó el estudio comparado entre los sedimentos de fondo y aquellos existentes en la zona de ribera.

#### **4.2.2. Materiales y métodos**

##### **4.2.2.1. Muestreo**

Las muestras para estudio fueron recogidas en la parte media de la rambla del Beal, en las proximidades de instalaciones de un antiguo lavadero de mineral (Coordenadas 37°38'13'' N; 0°50'14'' O). La zona de muestreo se halla en un recodo del cauce donde se encuentran, en una misma sección transversal del cauce, sedimentos de fondo y sedimentos laterales (figura 4.2.3.). Se obtuvieron muestras por realización de sondeos continuos, preservando la estructura y características de los sedimentos, así como recolección de muestras discretas.

Los sondeos continuos se obtuvieron mediante el uso de un muestreador de PVC de 7 cm de diámetro, para obtener un sondeo de perfil vertical, con preservación de la estructura. Posteriormente dichos sondeos se cortaron longitudinalmente para obtener una superficie plana sobre la que realizar análisis directos mediante fluorescencia de rayos X.



**Figura 4.2.2.** Sedimentos laterales del cauce de la Rambla del Beal.

La recolección de muestras discretas, a diferentes profundidades, se realizó por medio de una sonda Eijkelkamp® (tipo “hand auger”) que permite la extracción de muestra a intervalos crecientes de profundidad. Aunque la estructura sedimentaria se descompone, se consiguen materiales representativos de los distintos intervalos de profundidad muestreados. En la zona de estudio se realizaron dos muestreos en profundidad, cuya situación en el cauce se muestra en la figura 4.2.4. En el primero de ellos, ubicado en el centro de la rambla, se recolectaron 12 muestras, hasta una profundidad de 100 cm. El segundo muestreo se realizó en los sedimentos de deposición lateral del cauce, obteniéndose 15 muestras, hasta una profundidad de 92 cm.



**Figura 4.2.3.** El cauce medio de la Rambla del Beal en la zona de muestreo. Los puntos coloreados representan la localización de los sondeos discontinuos efectuados (en rojo la zona de llanura de inundación y en verde la de sedimentos del lecho del cauce).

Las muestras discretas recolectadas fueron analizadas para la determinación de su quimismo, mineralogía y comportamiento en lixiviación, con los mismos criterios e instrumental que las muestras de La zona de La Crisoleja, expuestos en el capítulo anterior. Para el caso específico de los sondeos continuos se realizó experimentación específica utilizando un equipo de microfluorescencia.

#### ***4.2.2.2. Instrumental aplicado al estudio concreto. Análisis mediante $\mu$ -EDXRF***

Durante la última década, el uso de la fluorescencia de rayos X por dispersión de energías (EDXRF) para el análisis de sondeos de sedimentos ha sido exitosamente aplicada tanto para el análisis de la contaminación (Gonzalez-Fernandez, O., et al., 2007, Jansen, J.H.F., et al., 1998), cambio climático (Lamy, F., et al., 2001, Lamy, F., et al., 2000, Röhl, U., et al. 2000, Norris, R.D., & Röhl U., 1999) y variaciones ambientales (Zacos, J.C. et al., 2005, Arz, H.W., et al., 2001, Peterson, L.C., et al., 2000) registradas en sedimentos del Mioceno y del Cuaternario. En los últimos años, el desarrollo del XRF-Core scanner por la Universidad de Bremen y el NIOZ de Holanda en colaboración con Avaatech® permite hacer estudios mediante EDXRF con una resolución instrumental entre 1 cm. y 2 mm. Este tipo de instrumentación ha sido implementado como técnica de rutina para el análisis de sondeos de sedimentos marinos (Richter, C., et al, 2001, Rohl, U., & Abrams L.J., 2000). La técnica tiene la ventaja de permitir el análisis directo de la muestra después de dividir el sondeo por la mitad, para disponer de una superficie de cierta planaridad, en la que se realizan los análisis.

Sin embargo, los cambios geoquímicos en el registro sedimentario suceden con frecuencia a escala inferior a la mencionada en el párrafo anterior, lo que sugiere que una adecuada interpretación de los datos sólo es posible con el uso de instrumentación capaz de operar a escala milimétrica y submilimétrica. Esta escala ha sido reportada en la literatura con la utilización del EDXRF-Geoscanner y el uso de altas energías en instalaciones de luz sincrotrón (Rammlmair, D., et al, 2008). Este último uso (Goldberg, E.L. et al., 2005a) permite la mayor resolución espacial en el análisis de sondeos (Goldberg, E.L., et al., 2005b, Daryin, A.V., et al., 2005, Phedorin, M.A., et al., 2005). La accesibilidad a las fuentes de luz sincrotrón no es directa ni rutinaria y por ello la instrumentación de tipo core-scanner sigue en desarrollo, así como la aplicación de dispositivos ópticos que permitan una mayor resolución en instrumentación de laboratorio convencional.

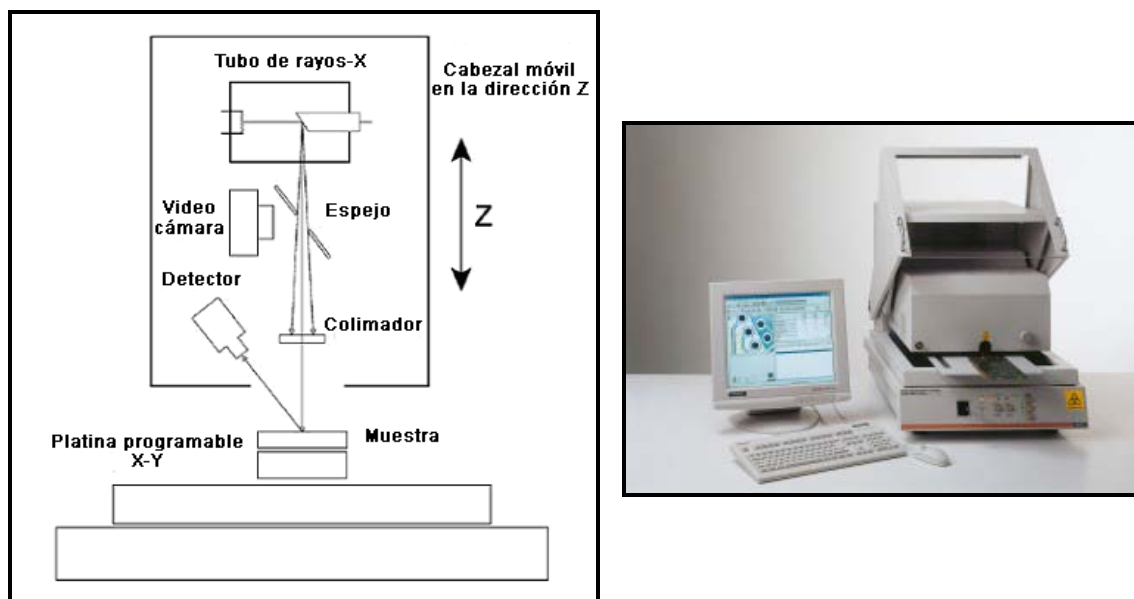
A causa de las variaciones puntuales de la composición de la matriz, los resultados del análisis de core-scanners sólo pueden ser considerados a nivel cualitativo o semicuantitativo. Un intento de aproximación cuantitativo se realizó por el uso combinado de instrumentación EDXRF y análisis de muestras discretas por ICP-OES previa digestión ácida de las muestras (Jansen, J.H.F., et al., 1998). Igualmente, la presunción de que los resultados obtenidos por ICP-OES son altamente correlacionables con aquellos derivados de la EDXRF, puede ser errónea tal y como se ha demostrado en estudios anteriores (Marguí, E., 2006).

En el caso de los sondeos realizados en la rambla de El Beal, se utilizó un espectrómetro de fluorescencia de rayos X por dispersión de energías, Fischerscope XDAL (Helmut Fischer GmbH, Alemania). Es un tipo de instrumentación inicialmente diseñada para el análisis de espesor de capas y recubrimientos metálicos, utilizando un haz de rayos X, procedente de un tubo microfocal, que mediante dispositivos de colimación irradia pequeñas áreas (de 0.2 a 1 mm) de la superficie de la muestra, lo que supone un nivel de resolución analítica a una escala menor que los habituales core-scanners, y por ello con una mejor resolución en el registro sedimentario.

Las muestras se ubican sobre una platina móvil en todas direcciones, lo que permite hacer análisis puntuales, análisis de perfiles programados en la muestra (análisis de puntos discretos en una dirección determinada) y análisis de la superficie en dos dimensiones (2-D) mediante la programación de parrillas de puntos (“gridding”), con posterior cálculo de isolíneas y la obtención de los correspondientes mapeos elementales (“mappings”).

El instrumental trabaja en condiciones ambientales, sin vacío ni purga de helio, por lo que no es capaz de analizar elementos de número atómico bajo. El diseño es sencillo (ver figura 4.2.4.) y permite obtener resultados rápidos, con tiempo de análisis puntual entre 50 y 200 segundos.





**Figura 4.2.4.** Esquema del espectrómetro EDXRF Fischer XDAL y fotografía del equipo.

Las condiciones instrumentales y de operación se pueden ver en la tabla 4.2.1. El software de control y proceso vinculado al instrumento (WinFTM, Fischer GmbH) nos permite obtener datos cualitativos o semicuantitativos de la composición elemental o, en su caso, evaluación espectral para la obtención de valores de intensidad de línea.

El mismo software realiza la evaluación, cálculo y visualización de gráficas de los análisis de perfiles y la elaboración de los mapeos, por métodos sencillos de interpolación. En este último caso de la representación 2-D, los valores obtenidos para cada elemento considerado se exportaron a un formato ASCII y se realizó el mapeo de los sondeos en profundidad utilizando el programa de representación topográfica SURFER® (Golden Software Inc.) que permite mayor versatilidad en el cálculo de líneas de isodensidad mediante diferentes modelos matemáticos.

**Tabla 4.2.1.** Parámetros instrumentales y condiciones de medida.

Fischer EDXRF spectrometer	
Tubo de rayos X:	
Voltaje	50 kV
Corriente (max)	1 mA
Potencia (max)	50 W
Ánodo	Tungsteno
Filtro	Níquel
Colimador (tamaño focal)	0.6 mm
Tiempo de adquisición	50 s
Número de medidas	Mapping: 864 (18 x 48) Linea : 250-300

Con cada uno de los sondeos realizados en la Rambla del Beal se realizaron dos tipos de análisis: a) análisis lineal en profundidad (perfil) y b) análisis 2-D, para representar la distribución lateral de los elementos en profundidad (mapping de la sección). El análisis se realizó utilizando un colimador de 600  $\mu\text{m}$  de diámetro.

Las intensidades de Ca, Ti, Mn, Fe, Zn, As, Rb, Sr, Zr y Pb se determinaron por la integración de las áreas (cuentas totales por segundo, cps) de los picos característicos de cada elemento. La evaluación de estos elementos se realizó utilizando la línea  $K_{\alpha}$  en el caso de Ca, Ti, Mn, Zn, Rb y Sr, la  $K_{\beta}$  para Fe (para evitar las interferencias con el Mn), As (para evitar las interferencias con el Pb  $L_{\alpha}$ ) y Zr (interferencias con Pb L). En el caso de Pb se utilizó el área de la línea  $L_{\beta}$  para evitar interferencias con las líneas K del As.

### **4.2.3. Resultados**

#### ***4.2.3.1. Contenido elemental y análisis milli-EDXRF***

##### ***Contenido elemental***

En la tabla 4.2.2. se presentan los resultados del contenido total de metales (Cr, Cu, Zn, As, Fe y Pb) para los diferentes niveles del sondeo estudiado, así como los valores límite para metales en suelos establecidos por el Real Decreto 1310/1990, donde se establecen los criterios para considerar un suelo como contaminado por metales y los límites establecidos por el Real Decreto 1481/2001 para los residuos de clase I, aquellos considerados como “no inertes” y consecuentemente deben ser depositados en vertedero.

**Tabla 4.2.2.** Contenido total de metales ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) de los sedimentos a diferentes profundidades de los diferentes niveles del sondeo estudiado, junto con los valores establecidos por el RD 1310/1990. (n.e. no establecido)

<b>Muestra</b>	<b>Profundidad</b>	<b>Cr</b>	<b>Cu</b>	<b>Zn</b>	<b>As</b>	<b>Fe</b>	<b>Pb</b>
<b>AR1</b>	0-2 cm	170	200	8680	150	30870	8195
<b>AR2</b>	2-4 cm	185	265	8355	240	55398	13550
<b>AR3</b>	4-6 cm	125	345	9240	295	57631	20980
<b>AR4</b>	6-8 cm	150	485	12130	590	80710	22650
<b>AR5</b>	8-10 cm	105	455	11410	555	76300	21905
<b>AR6</b>	10-12 cm	180	415	10040	395	66108	22090
<b>AR7</b>	12-14 cm	165	560	11170	1060	88410	36015
<b>AR8</b>	14-16 cm	130	630	11005	1440	92750	35460
<b>AR9</b>	16-18 cm	145	800	11410	2605	96040	47805
<b>AR10</b>	18-20 cm	95	2055	27800	3455	172760	59500
<b>AR11</b>	20-22 cm	45	1955	26835	3430	186060	60615
<b>AR12</b>	22-24 cm	80	880	133290	355	92610	8385
<b>AR13</b>	24-26 cm	100	430	129355	365	93380	7389
<b>AR14</b>	26-28 cm	130	545	121560	585	97020	7890
<b>AR15</b>	28-30 cm	65	1280	75425	835	94220	12905
<b>AR16</b>	30-32 cm	90	880	16630	3840	193900	53375
<b>AR17</b>	32-34 cm	115	800	17435	3520	171710	49010
<b>AR18</b>	34-36 cm	125	745	19120	4010	201880	59965
<b>Límites</b>	<b>RD 1481/01</b>	<b>3000</b>	<b>6000</b>	<b>8000</b>	<b>n.e.</b>	<b>n.e.</b>	<b>2000</b>
<b>Límites</b>	<b>RD 1310/90</b>	<b>1000</b>	<b>1000</b>	<b>2500</b>	<b>n.e.</b>	<b>n.e.</b>	<b>750</b>

Como se puede observar en la tabla, los valores para los principales metales considerados son radicalmente distintos a los obtenidos para las muestras de rocas, suelos y alteraciones hidrotermales de la zona mineralizada de La Crisoleja, ubicada en la cabecera de la rambla de El Beal. Las concentraciones de Pb alcanzan valores entre dos y tres veces superiores a los existentes en las rocas de cabecera y tanto Zn como As se hallan en uno o dos órdenes de magnitud por encima en relación a la mencionada zona.

#### ***Análisis de secciones en profundidad (2-D) mediante milli-EDXRF***

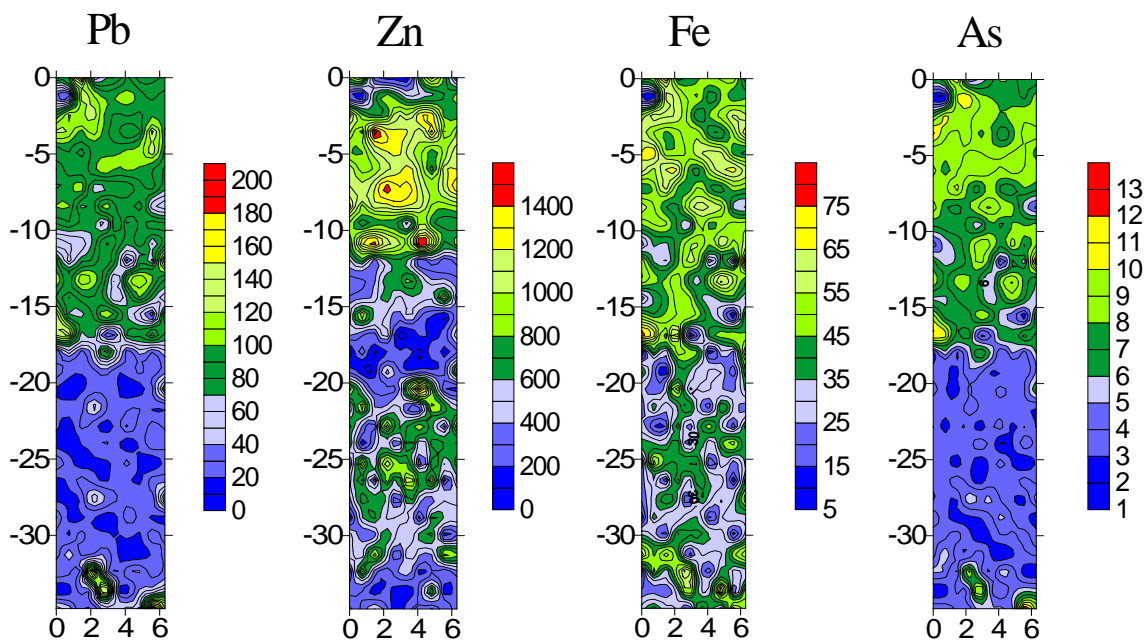
La tabla 4.2.3 nos muestra la estadística descriptiva de los 864 puntos analizados del sondeo recogido en los sedimentos de la llanura de inundación del cauce medio de la Rambla del Beal.

**Tabla 4.2.3.** Intensidades de las líneas elementales obtenidas a partir de los espectros obtenidos por milli-EDXRF (valores en cps)

	N válido	Media	Mínimo	Máximo	Desv. Est.*	COV*
Ca	864	57.31	3.22	186.85	25.28	44
Ti	864	18.13	0.97	36.99	6.65	37
Mn	864	38.64	1.41	272.47	28.83	75
Fe	864	586.73	14.10	1410.21	275.19	47
Zn	864	618.53	6.20	1757.76	390.46	63
As	864	5.80	0.60	14.34	2.70	47
Rb	864	1.24	0.22	2.54	0.58	47
Sr	864	7.65	2.24	12.65	3.70	48
Zr	864	5.18	0.48	9.29	1.28	25
Sn	864	2.74	0.24	4.43	0.75	28
Pb	864	59.42	5.60	212.02	38.82	65

\* Desv. Est = Desviación estándar; COV= Coeficiente de variación

La representación de las secciones en profundidad de Pb, Zn, Fe y As para los sedimentos de la llanura de inundación el cauce medio se pueden observar en las gráficas de la figura 4.2.5. La escala de las intensidades de los mappings es distinta para observar mejor las variaciones a lo largo del perfil.



**Figura 4.2.5.** Distribución elemental en profundidad de Pb, Zn, Fe y As en los sedimentos de llanura de inundación de la zona media de la Rambla del Beal.

**4.2.3.2. Análisis cuantitativo de sedimentos en profundidad mediante WDXRF.  
Comparación entre los sedimentos del lecho del cauce y los de ribera (“overbank  
sediments”)**

En las siguientes tablas podemos observar un breve resumen de algunos parámetros estadísticos básicos de la composición química de los 2 sondeos.

**Tabla 4.2.4.** Composición química de las muestras del sondeo extraído en el centro del cauce. (Valores expresados en %)

	N válido	Media	Mínimo	Máximo	Desv. Est.*	COV*
Na <sub>2</sub> O	12	0.30	0.15	0.43	0.07	24.7
MgO	12	1.72	1.50	1.92	0.10	6.1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12	16.98	14.90	18.70	1.2705	7.5
SiO <sub>2</sub>	12	38.42	34.40	46.00	3.62	9.4
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	12	0.14	0.11	0.16	0.01	9.5
SO <sub>3</sub>	12	14.26	9.19	19.40	2.65	18.6
Cl	12	0.02	0.01	0.02	0.01	16.2
K <sub>2</sub> O	12	2.42	1.56	2.85	0.38	15.6
CaO	12	3.82	1.62	7.49	1.54	40.2
TiO <sub>2</sub>	12	0.56	0.37	0.93	0.16	27.9
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11	0.02	0.01	0.02	0.01	33.7
MnO	12	0.11	0.07	0.21	0.05	42.6
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12	17.57	15.99	19.75	1.00	5.7
CoO	12	0.03	0.02	0.04	0.01	11.4
CuO	12	0.07	0.06	0.09	0.01	14.2
ZnO	12	0.98	0.68	1.83	0.32	32.5
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12	0.19	0.17	0.21	0.01	7.4
Rb <sub>2</sub> O	12	0.0096	0.0051	0.0120	0.0020	20.8
SrO	12	0.0105	0.0091	0.0120	0.0009	8.3
ZrO <sub>2</sub>	12	0.0291	0.0220	0.0373	0.0051	17.4
CdO	0					
SnO <sub>2</sub>	12	0.0600	0.0430	0.0710	0.0074	12.3
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9	0.0308	0.0230	0.0390	0.0054	17.5
BaO	12	0.0522	0.0430	0.0630	0.0083	16.0
PbO	12	2.19	1.60	2.57	0.33	15.2

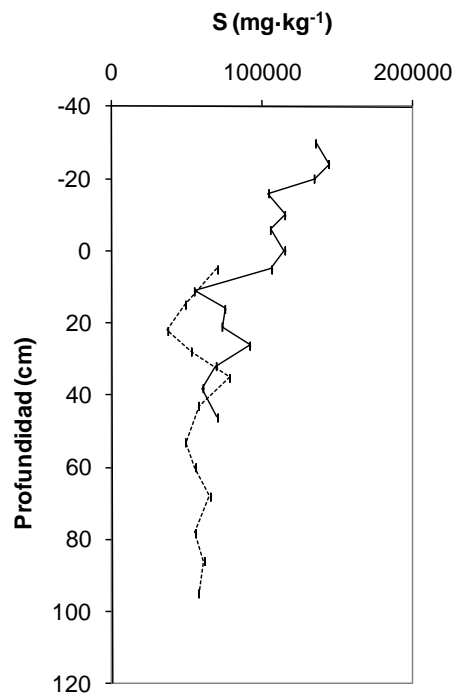
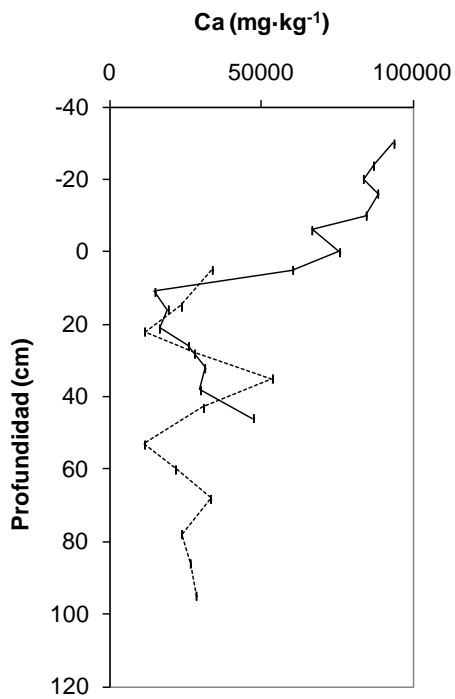
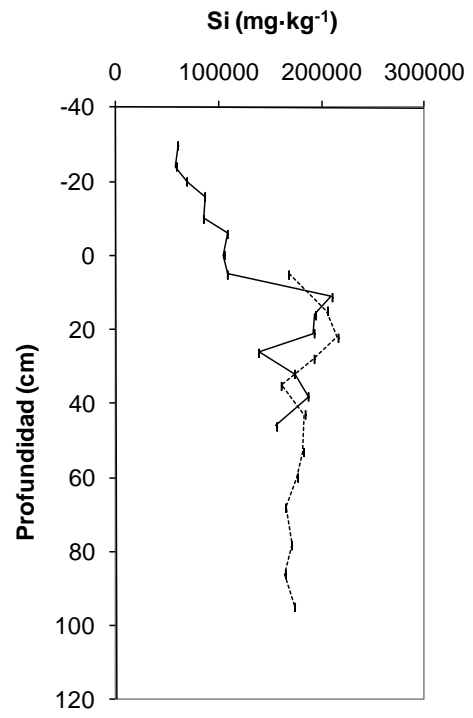
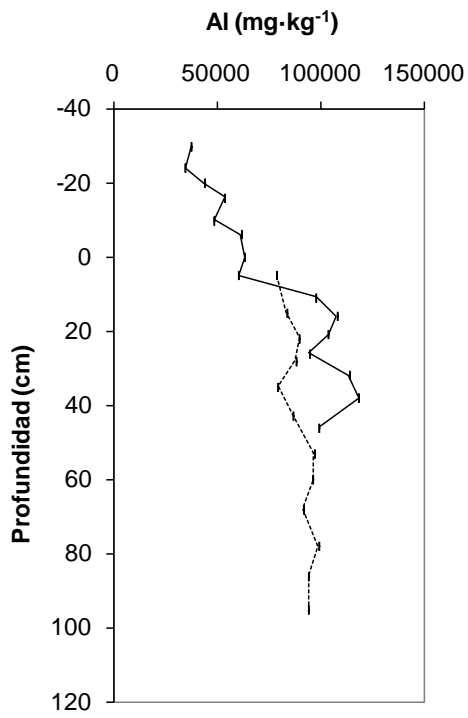
\* Desv. Est = Desviación estándar; COV= Coeficiente de variación

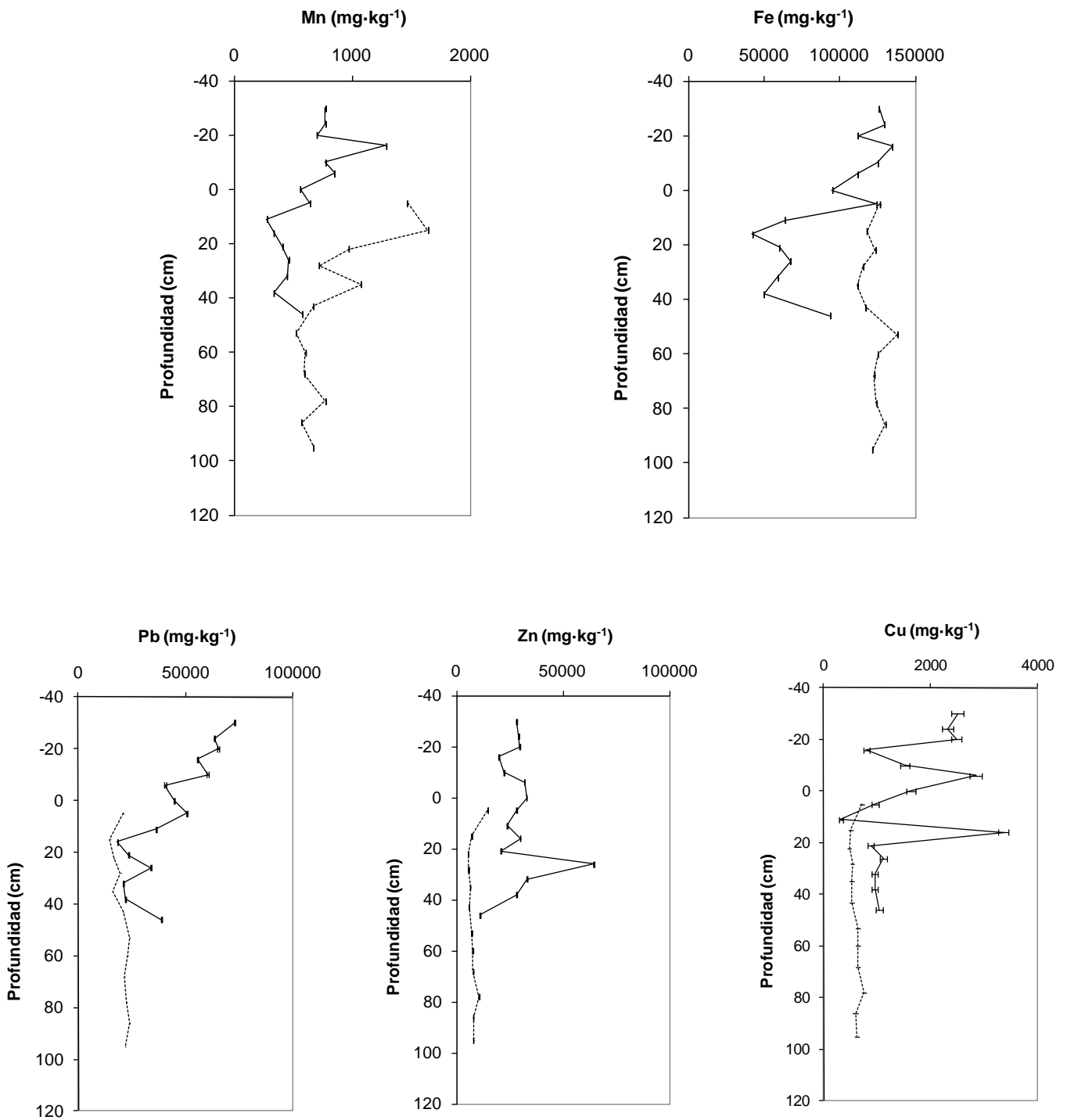
**Tabla 4.2.5.** Composición química del sondeo extraído de los sedimentos laterales del cauce (Valores expresados en %)

	N válido	Media	Mínimo	Máximo	Desv. Est.*	COV*
Na <sub>2</sub> O	3	0.21	0.17	0.23	0.03	15.6
MgO	15	1.94	0.62	3.52	1.05	54.1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15	14.36	6.56	22.40	5.64	39.2
SiO <sub>2</sub>	15	27.49	12.40	44.80	11.32	41.2
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	15	0.08	0.05	0.12	0.02	27.5
SO <sub>3</sub>	15	24.12	13.60	35.90	7.21	29.9
Cl	14	0.02	0.01	0.02	0.01	13.2
K <sub>2</sub> O	15	1.68	0.21	3.22	1.19	70.7
CaO	15	7.70	2.08	13.10	4.16	54.1
TiO <sub>2</sub>	15	0.27	0.17	0.52	0.08	31.5
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11	0.02	0.01	0.02	0.01	26.8
MnO	15	0.08	0.04	0.17	0.03	42.3
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15	13.30	6.05	19.28	4.68	35.2
CoO	15	0.02	0.01	0.03	0.01	35.3
CuO	15	0.20	0.04	0.42	0.11	56.9
ZnO	15	3.59	1.37	8.00	1.42	39.6
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15	0.26	0.14	0.41	0.07	28.9
Rb <sub>2</sub> O	14	0.0086	0.0043	0.0160	0.0037	43.0
SrO	15	0.0147	0.0076	0.0200	0.0027	18.6
ZrO <sub>2</sub>	13	0.0155	0.0053	0.0390	0.0092	59.1
CdO	4	0.0355	0.0210	0.0500	0.0124	34.9
SnO <sub>2</sub>	15	0.1458	0.0930	0.2300	0.0369	25.3
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8	0.0364	0.0220	0.0500	0.0083	22.9
BaO	6	0.0577	0.0480	0.0650	0.0064	11.1
PbO	15	4.63	1.96	7.83	1.91	41.1

\* Desv. Est = Desviación estándar; COV= Coeficiente de variabilidad

En la figura 4.2.6. se representa la variación de la composición química en profundidad. Los sedimentos de la llanura de inundación en la zona donde se recogió el sondeo se situaban unos 30 cm. por encima de los materiales que constituyen el lecho central del cauce. Por ello los valores negativos de profundidad son aquellos que están por encima del nivel central del cauce.



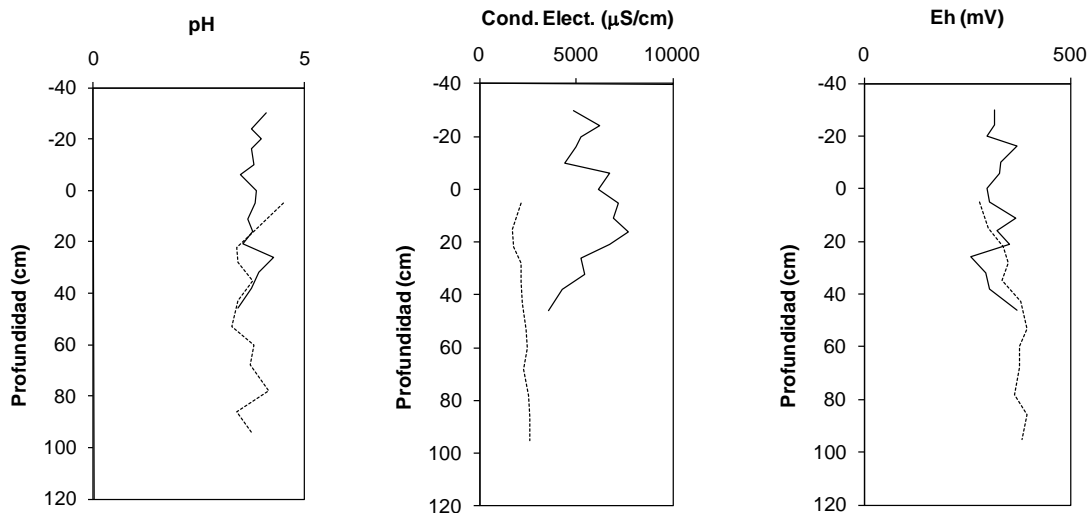


**Figura 4.2.6.** Variación en profundidad del contenido de elementos analizados en las muestras de sedimentos procedentes de la llanura de inundación (línea continua) y de la parte central del cauce (línea discontinua).



#### 4.2.3.3. Ensayos de lixiviación

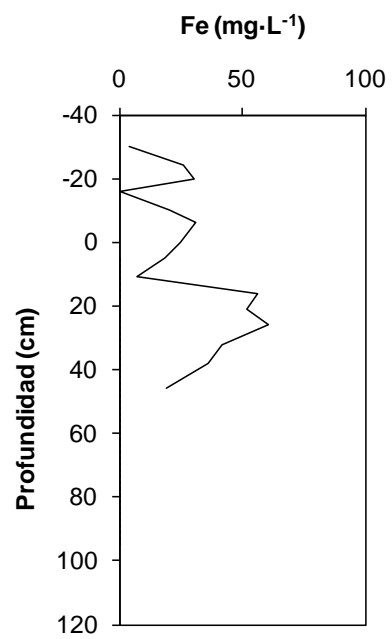
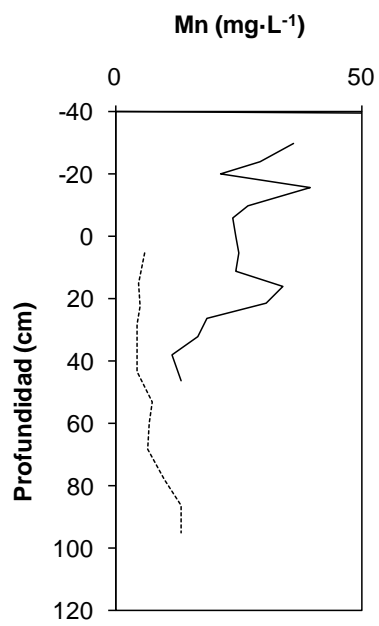
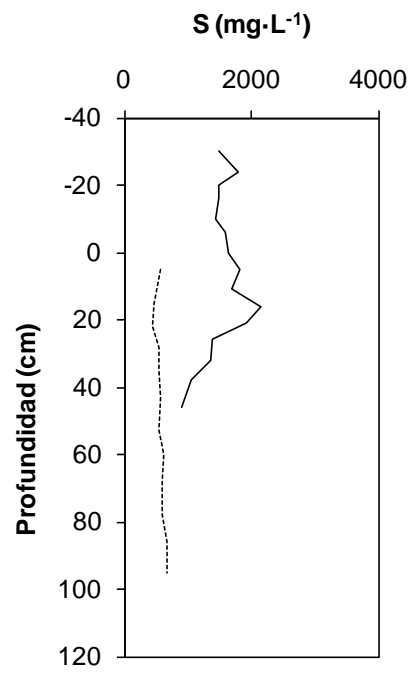
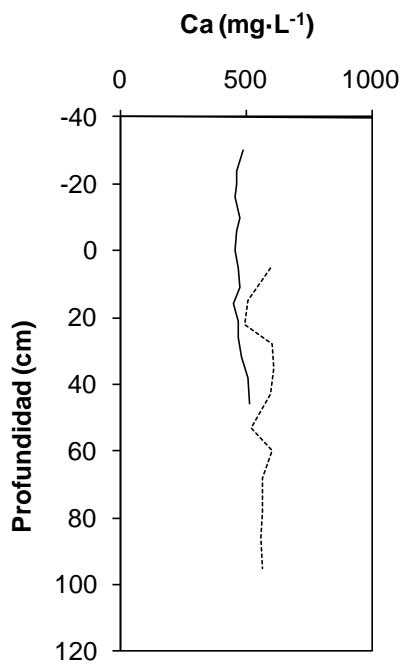
Las determinaciones de pH, Conductividad y Eh para las muestras de los dos sondeos se presentan en las gráficas de la figura 4.2.7.

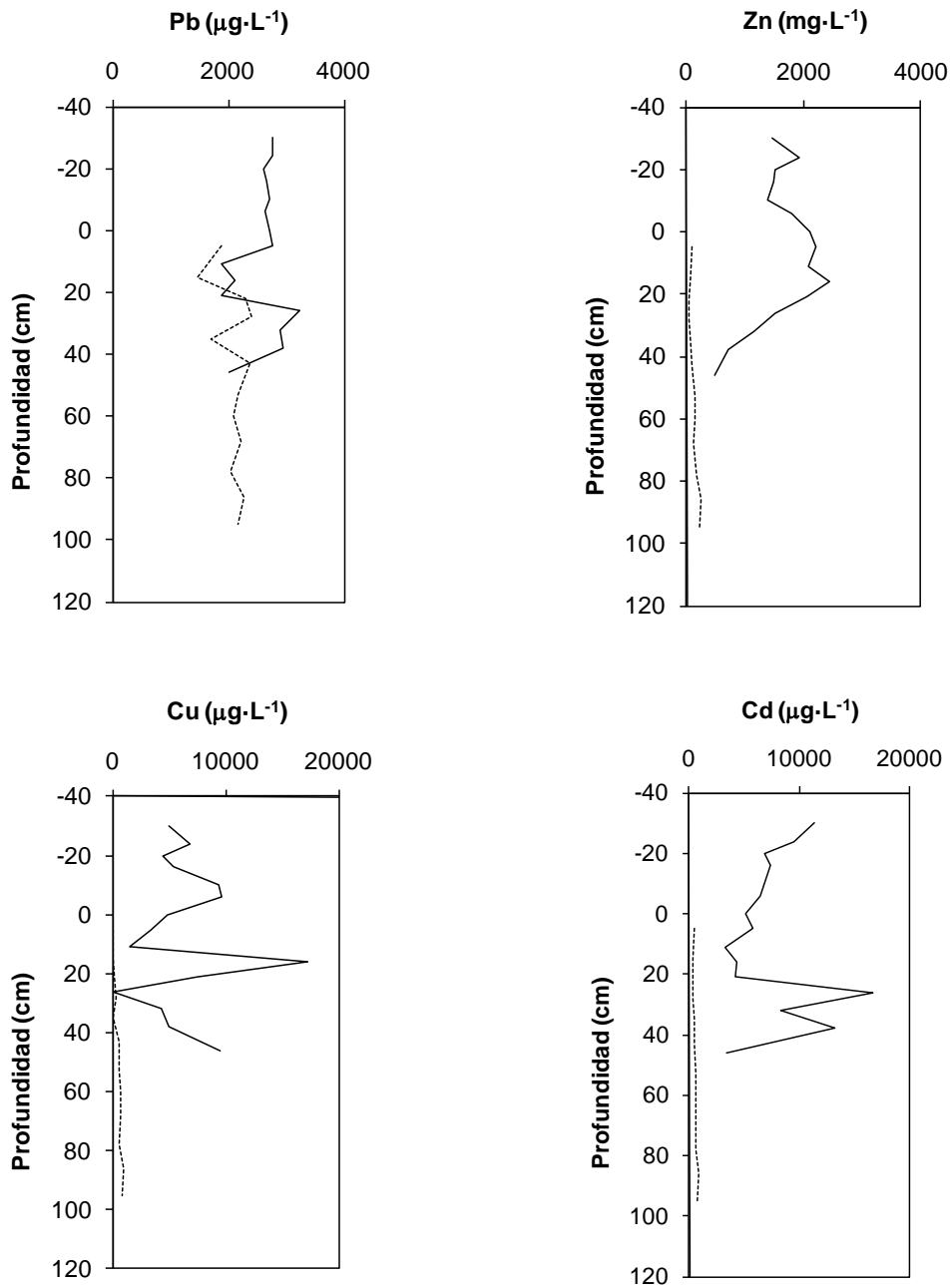


**Figura 4.2.7.** pH, conductividad y Eh en profundidad. Sedimentos del cauce medio de la rambla de El Beal (línea continua, sedimentos laterales; línea discontinua, sedimentos de lecho)

Como resultado mas importante, hay que resaltar que el pH obtenido en los ensayos de lixiviación es relativamente constante y se sitúa en promedio alrededor de un valor 4, lo que supone una lixiviación ácida, muy distinta a la encontrada para rocas y suelos de La Crisoleja, con valores alrededor de pH=8.

En la figura 4.2.8. se pueden observar los contenidos en diferentes elementos presentes en los lixiviados obtenidos por aplicación del test DIN 38414-S4. Para mostrar las diferencias mas significativas entre los sedimentos del centro de cauce y aquellos de sedimentación lateral se presentan las distribuciones de Ca, S, Mn y Fe. Adicionalmente se muestra la distribución de Pb y Zn, los principales metales asociados a la mineralización, así como Cu y Cd que son también metales de potencial riesgo tóxico.





**Figura 4.2.8.** Variación en profundidad de los niveles de lixiviación en sedimentos de la llanura de inundación (línea continua) y del centro del cauce (línea discontinua).

En las tablas 4.2.6. y 4.2.7. se presentan los principales minerales identificados en cada una de las muestras mediante difracción de rayos X. Para simplificar las tablas no se presentan cuarzo, illita, clorita, kaolinita, calcita, moscovita y yeso, minerales omnipresentes en la totalidad de las muestras.

**Tabla 4.2.6.** Especies minerales presentes en las muestras de los sedimentos del centro del cauce de la zona media de la Rambla del Beal

	Pirita	Hidroniojarosita	Anglesita	Plumbojarosita	Cerusita	Esfalerita
RCM-1		x		x	x	
RCM-2		x		x	x	
RCM-3		x	x	x	x	
RCM-4		x	x	x	x	
RCM-5		x		x		
RCM-6		x	x	x	x	
RCM-7		x	x	x	x	
RCM-8		x	x	x	x	
RCM-9		x	x	x	x	
RCM-10		x		x	x	
RCM-11		x		x	x	
RCM-12		x	x			

**Tabla 4.2.7.** Especies minerales presentes en las muestras de los sedimentos de la llanura de inundación de la zona media de la Rambla del Beal.

	Pirita	Hidroniojarosita	Anglesita	Plumbojarosita	Cerusita	Esfalerita
AR2-1		x	x	x		
AR2-2		x	x	x		
AR2-3		x	x	x		
AR2-4		x	x	x		
AR2-5		x	x	x		
AR2-6		x	x	x		
AR2-7		x	x	x		
AR2-8		x	x	x		
AR2-9		x		x	x	
AR2-10		x		x	x	
AR2-11		x		x	x	
AR2-12	x	x	x	x	x	x
AR2-13		x		x	x	x
AR2-14	x	x	x	x	x	x
AR2-15		x	x	x	x	

#### 4.2.4. Discusión

##### 4.2.4.1. Contenido elemental y análisis milli-EDXRF

Los resultados de los análisis confirman unos contenidos extraordinariamente elevados de metales en los sedimentos de las ramblas procedentes de las extracciones mineras del distrito de Cartagena-La Unión con unos potenciales de transferencia al medio hídrico muy variables dependiendo del metal considerado, oscilando desde unos valores alrededor del 2% para la mayoría de metales a un 60% en el caso de Zn. La capacidad de transferencia también se halla mediatizada por las fases minerales

secundarias neoformadas, que suponen un retardo o una reducción de la lixiviación de los metales pesados al medio hídrico.

Los resultados obtenidos para la concentración de los diferentes metales en profundidad exhiben un alto grado de variabilidad a escala centimétrica, tal como se puede apreciar de los resultados del “mapping” de sondeos realizado por  $\mu$ -EDXRF. Las determinaciones realizadas por dicha técnica. La variabilidad encontrada para Pb y Zn, los principales elementos explotados en los yacimientos de la Sierra Minera, debe estar relacionada con los criterios de beneficio y la eficiencia de los procesos de concentrado y recuperación de las menas económicamente explotables. Las concentraciones encontradas en los sedimentos nos indican una eficiencia relativamente baja del procesado minero-metalúrgico. Desde un punto de vista histórico, las compañías mineras explotaron los metales en función de los precios del momento, lo que supone que en ciertos periodos sólo se explotaba un metal y se vertía a las ramblas los residuos de concentrado con otros metales.

Los resultados del análisis multielemental fueron tratados estadísticamente para establecer posibles relaciones entre ellos En la tabla 4.2.8. se muestra la matriz de correlación. Destaca la correlación significativa para el Fe y Zn con el Ti, lo que confirma que estos elementos han sido concentrados de forma conjunta. Asimismo existe una relación clara entre Pb y As, observada con anterioridad para sedimentos y residuos mineros por García (2004), cuya explicación no es sencilla, ya que el arsénico en los yacimientos explotados está principalmente relacionado con la presencia de piritas arsenicales, mientras que el plomo como habíamos comentado anteriormente debido a que las mineralizaciones de Pb suelen tener As. Está presente en forma de galena.

**Tabla 4.2.8.** Matriz de correlaciones para los diferentes elementos analizados por milli-EDXRF.

	Ca	Ti	Mn	Fe	Zn	As	Rb	Sr	Zr	Pb
Ca	1.00									
Ti	0.48	1.00								
Mn	0.14	0.40	1.00							
Fe	0.50	<b>0.81</b>	0.32	1.00						
Zn	0.25	<b>0.70</b>	0.19	0.28	1.00					
As	0.38	0.56	-0.06	0.60	0.35	1.00				
Rb	0.44	0.54	0.21	0.54	0.67	<b>0.73</b>	1.00			
Sr	<b>0.73</b>	0.48	0.32	0.48	0.49	0.48	0.50	1.00		
Zr	0.53	<b>0.70</b>	0.45	0.65	0.64	0.61	0.67	0.48	1.00	
Pb	0.32	0.46	-0.09	0.58	0.22	<b>0.95</b>	<b>0.71</b>	0.52	0.51	1.00

El análisis factorial de los resultados del análisis químico permite identificar tres factores que justifican un 75 % de la varianza. (ver tabla 4.2.9. y tabla 4.2.10.).

**Tabla 4.2.9.** Eigenvalues y % de varianza explicada por los diferentes factores de análisis factorial.

	Eigenvalue	% Varianza total	Eigenvalue acumulado	% acumulado de varianza
1	4.80	43.65	4.80	43.65
2	2.08	18.96	6.88	62.61
3	1.51	13.80	8.39	76.41

El factor más importante (factor 1), que explica cerca de un 45 % de la varianza, está caracterizado por: altos valores positivos de Ti, Mn, Fe y Zn. El segundo factor se caracteriza por altas cargas de Pb y As. Finalmente, el factor 3 tiene altas cargas de Rb, Sr, Zr y Sn. Se puede asumir que el factor 1 está relacionado con el enriquecimiento del material debido a los procesos de concentración que se producen en la planta hidrometalúrgica. El factor 2 representa los elementos asociados a la mineralización de Pb y finalmente, un factor 3 de difícil explicación.

**Tabla 4.2.10.** Factores obtenidos del análisis factorial con los datos de milli-EDXRF.

	Factor 1	Factor 2	Factor 3
Ca	0.49	0.38	0.03
Ti	<b>0.84</b>	0.43	0.11
Mn	<b>0.76</b>	-0.28	-0.08
Fe	0.63	0.63	-0.19
Zn	0.64	0.15	0.35
As	0.18	<b>0.92</b>	0.23
Rb	0.20	0.36	<b>0.70</b>
Sr	0.25	0.21	<b>0.78</b>
Zr	0.05	-0.02	<b>0.92</b>
Sn	-0.01	0.54	<b>0.76</b>
Pb	0.08	<b>0.95</b>	0.07

#### 4.2.5. Conclusiones

La comparación de los datos geoquímicos de los sedimentos de lecho y aquellos existente en la ribera del cauce de la rambla de El Beal nos muestra una mayor heterogeneidad en la sedimentación lateral que en la del centro del cauce.

Estos rasgos geoquímicos sugieren: a) procesos distintos de acumulación, b) diferencias en el transporte químico entre eventos sedimentarios distintos, c) un importante rol

desempeñado por los sedimentos laterales como almacén provisional de metales pesados y d) el riesgo potencial de la removilización de metales presentes en los sedimentos laterales en eventos lluviosos intensos, con afectación a las llanuras aluviales.

Los datos del quimismo de los sedimentos, su distribución en la columna sedimentaria y los resultados de los test de lixiviación permiten predecir que en eventos lluviosos poco intensos sólo se removilizarán sedimentos del centro del cauce con baja transferencia de metales pesados. Sin embargo en las típicas intensas tormentas de corta duración, habituales en el clima mediterráneo, elementos como S, Mn, Zn, Cu y Cd, de los sedimentos laterales pueden ser liberados al medio hídrico, en valores que se hallan en órdenes de magnitud por encima de los previsibles para sedimentos del centro del cauce.

La aplicación de la espectrometría de microfluorescencia nos permite identificar de forma muy rápida y eficaz niveles de concentración de metales a elevada resolución espacial (0.2 a 2 mm) con instrumentación sencilla y de costo moderado. Un espectrómetro EDXRF comercial puede ser adaptado y utilizado un “screening” rápido de sondeos de sedimentos en áreas contaminadas por metales. También estos datos combinados con análisis estadístico y conocimiento histórico de la zona nos ayudan a entender los procesos sedimentarios y de migración secundaria que ocurre con los elementos metálicos en esta zona de la rambla.

#### 4.2.6. Referencias

Aleksander-Kwaterczak, U., Helios-Rybicka, E. Contaminated sediments as a potential source of Zn, Pb, and Cd for a river system in the historical metalliferous ore mining and smelting industry area of South Poland. *Journal of Soils & Sediments*, 9, 13-22.

Arz, H.W., Gerhardt, S., Pätzold, J. and Röhl, U., 2001. Millennial-scale changes of surface- and deep-water flow in the western tropical Atlantic linked to Northern Hemisphere high- latitude climate during the Holocene. *Geology*, 29, (3), 239-242.

Cappuyns, V., & Swennen, R. 2007. Classification of alluvial soils according to their potential environmental risk: A case study for Belgian catchments. *Journal of Environmental Monitoring*, 9, 319-328.

Cappuyns, V., Swennen, R., Vandamme, A., Niclaes, M. 2006. Environmental impact of the former Pb-Zn mining and smelting in East Belgium. *Journal of Geochemical Exploration*, 88, 6-9.

Cappuyns, V., Swennen, R., Vandamme, A., Niclaes, M., 2005. Environmental impact of the former Pb-Zn mining and smelting in East Belgium. *Journal of geochemical exploration*. 88, 1-3, 6-9.

Cappuyns, V. & Swennen, R. 2004. Secondary mobilisation of heavy metals in overbank sediments. *Journal of Environmental Monitoring*, 6, 434-440.

Daryin, A.V., Kalugin, I.A., Maksimova, N.V., Smolyaninova, L.G., Zolotarev, K.V., 2005. Use of a scanning XRF analysis on SR beams from VEPP-3 storage ring for research of core bottom sediments from Teletskoe Lake with the purpose of high resolution quantitative reconstruction of last millennium paleoclimate. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 253, (1), 255-258



Fields, S., 2003. The earth's open wounds: Abandoned and orphaned mines. *Environ. Health Perspect.* 111, A154-161.

García, C. 2004. Impacto y riesgo ambiental de los residuos minero-metalúrgicos de la sierra minera de Cartagena-La Unión. Tesis doctoral. Universidad Politécnica de Cartagena.

Garcia, G., Peñas, J.M., Manteca, J.I. 2008. Zn mobility and geochemistry in surface sulfide mining soils from SE Spain. *Environmental Research* 106, 333-339.

Gaudino, S., Galas, C., Belli, M., Barbizzi, S., Zorzi, P., Jacimovic, R., Jeran, Z., Pati, A., Sansone, U., 2007. The role of different soil sample digestion methods on trace elements analysis: a comparison of ICP-MS and INAA measurement results. *Accreditation and quality assurance* 12, (2), 84-93.

Goldberg, E.L., Gorbarenko, S.A., Shaporenko, A.D., Phedorin, M.A., Artemova, A.V., Bosin, A.A., Zolotarev, K.V., 2005a. SRXFA for element compositions of bottom sediments from the Okhotsk Sea. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 253, (1), 280-283.

Goldberg, E.L., Grachev, M.A., Chebykin, E.P., Phedorin, M.A., Kalugin, I.A., Khlystov, O.M., Zolotarev, K.V., 2005b. Scanning SRXF analysis and isotopes of uranium series from bottom sediments of Siberian lakes for high-resolution climate reconstructions. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 253,(1), 250-254.

Gonzalez-Fernandez, O., Queralt, I., Carvalho, M.L., Garcia,G., 2007. Elemental analysis of mining wastes by energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF). *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 262, (1), 81-86.

Jansen, J.H.F., Van der Gaast, S.J., Koster, B., Vaars, A.J. 1998. CORTEX, a shipboard XRF-scanner for element analyses in split sediment cores. *Marine Geology* 151, 143-153.

Lamy, F., Hebbeln, D., Röhl, U. and Wefer, G., Holocene rainfall variability in southern Chile: a marine record of latitudinal shifts of the Southern Westerlies. 2001. *Earth and Planetary Science Letters*, 185, (3-4), 369-382.

Lamy, F., J.Klump, Hebbeln, D. and Wefer, G., 2000. Late Quaternary rapid climate change in northern Chile. *Terra Nova*, 12, (1), 8-13.

Marguí, E., 2006. Analytical methodologies based on X-Ray Fluorescences spectrometry (XRF) and Inductively Coupled Plasma spectroscopy (ICP) for the assessment of metal dispersal around mining environments. PhD Thesis. University of Girona.

Martinez-Sanchez, M.J., Navarro, M.C., Perez-Sirvent, C., Marimon, J., Vidal, J., Garcia-Lorenzo, M.L., Bech, J., 2008. Assessment of the mobility of metals in a mining-impacted coastal area (Spain, Western Mediterranean). *Journal of Geochemical Exploration*, 96, (2-3), 171-182.

Norris, R.D. and Röhl, U., 1999. Carbon cycling and chronology of climate warming during the Palaeocene/Eocene transition. *Nature*, 401, (6755), 775-778.

Peterson, L.C., Haug, G.H., Hughen, K.A., Röhl, U., 2000. Rapid changes in the hydrologic cycle of the Tropical Atlantic during the last Glacial. *Science*, 290, 1947-1951.

Phedorin, M.A. and Goldberg, E.L., 2005. Prediction of absolute concentrations of elements from SR XRF scan measurements of natural wet sediments. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 253,(1), 274-279.

Plumlee, G.S. & Logsdon, M.J. 1999. *The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits, Part A. Processes, Techniques, and Health Issues: Society of Economic Geologists, Reviews in Economic Geology*, v.6A. 371 pp.

Rammlmair D., Wilke M., Rickers K., Schwarzer R. A., Möller A., and Wittenberg A. 2006. "Methodological Developments and Applications: Geology, Mining, Metallurgy"  
In: Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis (ed. B. Beckhoff, B. Kanngießner, N. Langhoff, and R. Wedell), Springer, 640-687.

Real Decreto 1310/1990 de 29 de octubre, por el cual se regula la utilización de los lodos de depuración en el sector agrario, 1990, Gobierno de España.

Real Decreto 1481/2001, de 27 de diciembre, por el que se regula la eliminación de residuos mediante depósito en vertedero, 2001, Gobierno de España.

Richter, C., Blum, P. and Röhl, U., 2001. Data report: Magnetic properties and XRF-scanner data of site 1075 (Lower Congo Basin). Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results, 175: 1-31.

Röhl, U. and Abrams, L.J., 2000. High-resolution, downhole and non-destructive core measurements from Sites 999 and 1001 in the Caribbean Sea: application to the Late Paleocene Thermal Maximum. Proceedings of the OceanDrilling Program, Scientific Results, 165: 191-203.

Röhl, U., Bralower, T.J., Norris, R.D. and Wefer, G. 2000. New chronology for the late Paleocene thermal maximum and its environmental implications. *Geology*, 28, (10), 927-930.

Rudnick, L., Gao, S., 2004. Composition of continental crust: 1-64 en Holland, H.D. and Turekian, K. K., *Treatise on Geochemistry*. Elsevier Books.

Swennen, R., Van der Sluys, J. 2002. Anthropogenic impact on sediment composition and geochemistry in vertical overbank profiles of river alluvium from Belgium and Luxembourg. *Journal of Geochemical Exploration*, 75, 93-105.

Swennen, R., Van Keer, I., De Vos, W., 1994. Heavy metal contamination in overbank sediments of the Geul river (East Belgium): Its relation to former Pb-Zn mining activities. *Environmental Geology*, 24, 12-21.

Zachos, J.C., Röhl, U., Schellenberg, S.A., Sluijs, A., Hodell, D.A., Kelly, D.C., Thomas, E., Nicolo, M., Raffi, I., Lourens, L.J., McCarren, H., Kroon, D., 2005. Rapid acidification of the ocean during the Paleocene-Eocene thermal maximum. *Science*, 308, 1611-1615.

### **4.3. Deposición en la llanura aluvial:**

#### **4.3.1. Introducción:**

El objetivo principal de este capítulo es el estudio de la difusión de los diversos elementos químicos, y en especial de los metales, presentes en el cauce bajo de las ramblas y su potencial transferencia hacia la vegetación y el medio hídrico. En las llanuras aluviales existentes alrededor del Mar Menor se encuentran muchas de las explotaciones para la obtención de recursos hídricos, por medio de pozos a diferentes niveles aprovechando los diversos acuíferos superpuestos existentes en la región. Dichos recursos son utilizados para diferentes usos, entre ellos agricultura intensiva. Por ello resulta de notorio interés el realizar estudios de la afectación sobre sedimentos, suelos y aguas, por parte de los metales procedentes de la actividad minera.

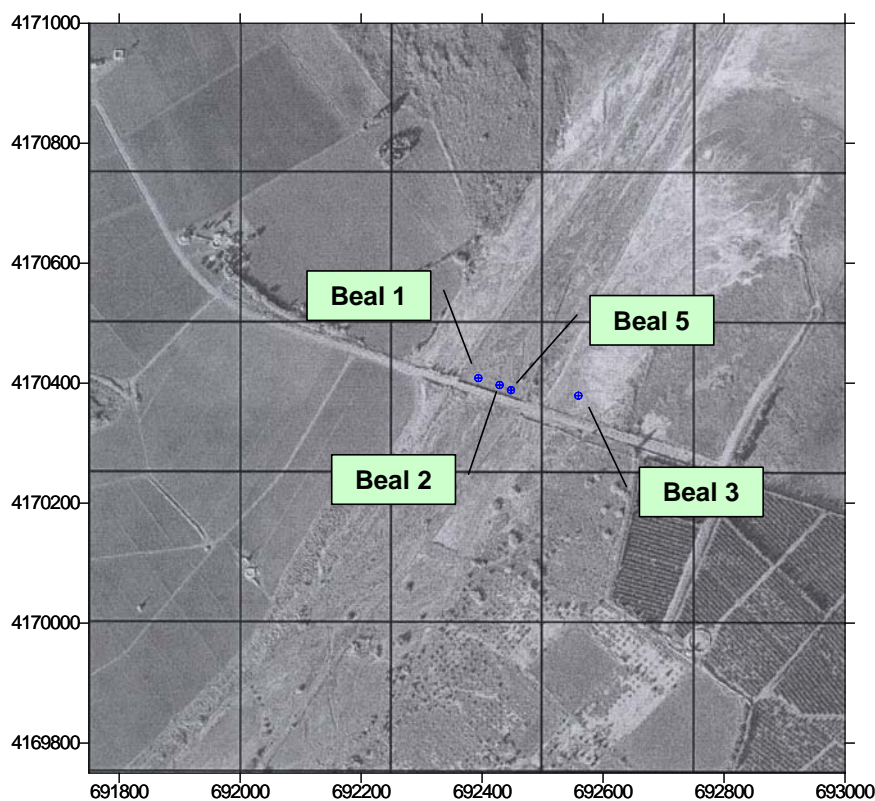
En este estudio se determinaron las propiedades fisico-químicas de interés en los sedimentos, tanto a nivel superficial como en profundidad (Gonzalez-Fernandez, O., In press). Asimismo se intentó evaluar la transferencia de metales hacia tres especies de plantas que con anterioridad han sido definidas como acumuladoras de metales: *Piptatherum miliaceum* (García, G., et al., 2004), *Ditrichia viscosa* (Nogales, R., & Benítez, E., 2006) y la brassicácea *Hirsfeldia Incana* (Gisbert, C., et al., 2006; Quartacci, M.F., et al., 2005). De forma adicional a las técnicas e instrumentación utilizadas en la parte de cabecera de la rambla y en el curso medio de la misma, se aplicaron técnicas geofísicas y microbiológicas, que nos ofrecen resultados de interés a muy diferentes escalas de trabajo, en el estudio del riesgo medioambiental.

#### **4.3.2. Materiales y metodología**

##### **4.3.2.1. Muestreo**

Las muestras de suelos y sedimentos fueron recogidas en la llanura de sedimentación de la rambla del Beal. Se recolectaron muestras en superficie y a diferentes niveles mediante sonda manual. Las localizaciones de los diversos puntos de

muestreo (referenciados como Beal-1, Beal-2, Beal-3 y Beal-5), se indican en la figura 4.3.1.



**Figura 4.3.1.** Localización de los sondeos realizados en la zona del Beal.

Los sondeos se realizaron en diferentes campañas de campo. El sondeo Beal-1 fue recogido en una primera campaña en noviembre de 2005 y el objetivo en esta campaña era el estudio preliminar de la variación de metales en profundidad en la llanura aluvial. El muestreo se programó para obtener muestras a profundidades crecientes, para hacer una geoquímica de detalle. Se recolectaron 21 muestras hasta una profundidad de 130 cm (cada muestra representando un nivel de 6-7 cm de espesor).

Los sondeos Beal-2 y Beal-3 fueron recogidos en otra campaña durante enero de 2007. De forma paralela se realizaron medidas de resistividad eléctrica. En el sondeo Beal-2 se recolectaron 34 muestras, alcanzando los 2.20 m de profundidad, mientras que el Beal 3 tenía una profundidad de 2.00 m. El sondeo Beal-5 fue recogido en una última campaña en febrero de 2008 con el fin de realizar estudios microbiológicos para intentar apreciar la posible presencia y/o influencia de especies microbianas en la geoquímica de los sedimentos.

Aparte de los muestreos realizados por sondeo, se obtuvieron especímenes de plantas acumuladoras (las tres especies mencionadas en la introducción del capítulo) y

los suelos rizosféricos (profundidad de unos 3 cm), bajo las mismas. En las muestras de vegetación se obtuvieron por separado la parte aérea de la planta y el sistema radicular, para la realización de análisis independientes.

#### 4.3.2.2. Metodología

La preparación de muestras y los criterios de aplicación de técnicas de análisis químico fueron los mismos que en los capítulos anteriores.

### 4.3.3. Resultados

#### 4.3.3.1. Análisis de los sedimentos aluviales

La variación del pH en profundidad se presenta en el gráfico de la figura 4.3.2. En ella se destacan valores neutros a básicos en los primeros 30cm, con un posterior descenso del pH hasta los 45 cm. A partir de dicha profundidad el pH se estabiliza en torno a un valor de 4 hasta unos 110 cm punto en el que se inicia un ligero ascenso sin llegar a condiciones de neutralidad. En comparación con los resultados del cauce medio de la rambla, con valores siempre ácidos y relativamente homogéneos, y de la zona de La Crisoleja, con suelos constantemente básicos, el pH cambiante en profundidad condiciona, controla y complica los mecanismos de la difusión de metales a través de la zona no saturada de la llanura aluvial.

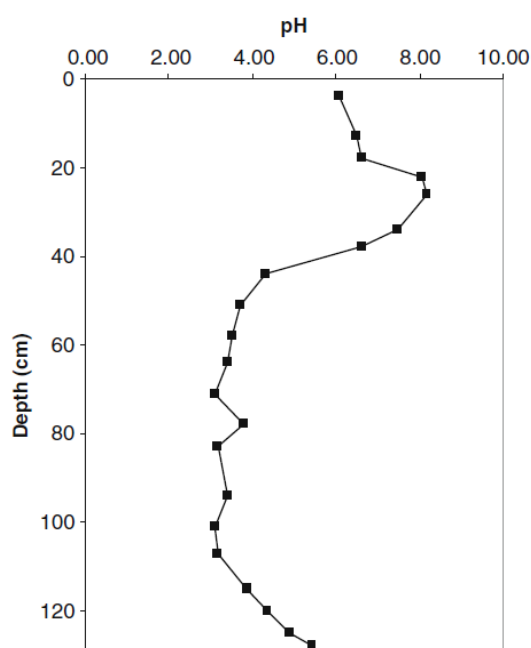


Figura 4.3.2. Variación del pH en profundidad. Sedimentos de la llanura aluvial de la rambla de El Beal

En la figura 4.3.3. se presentan los perfiles de distribución en profundidad de metales

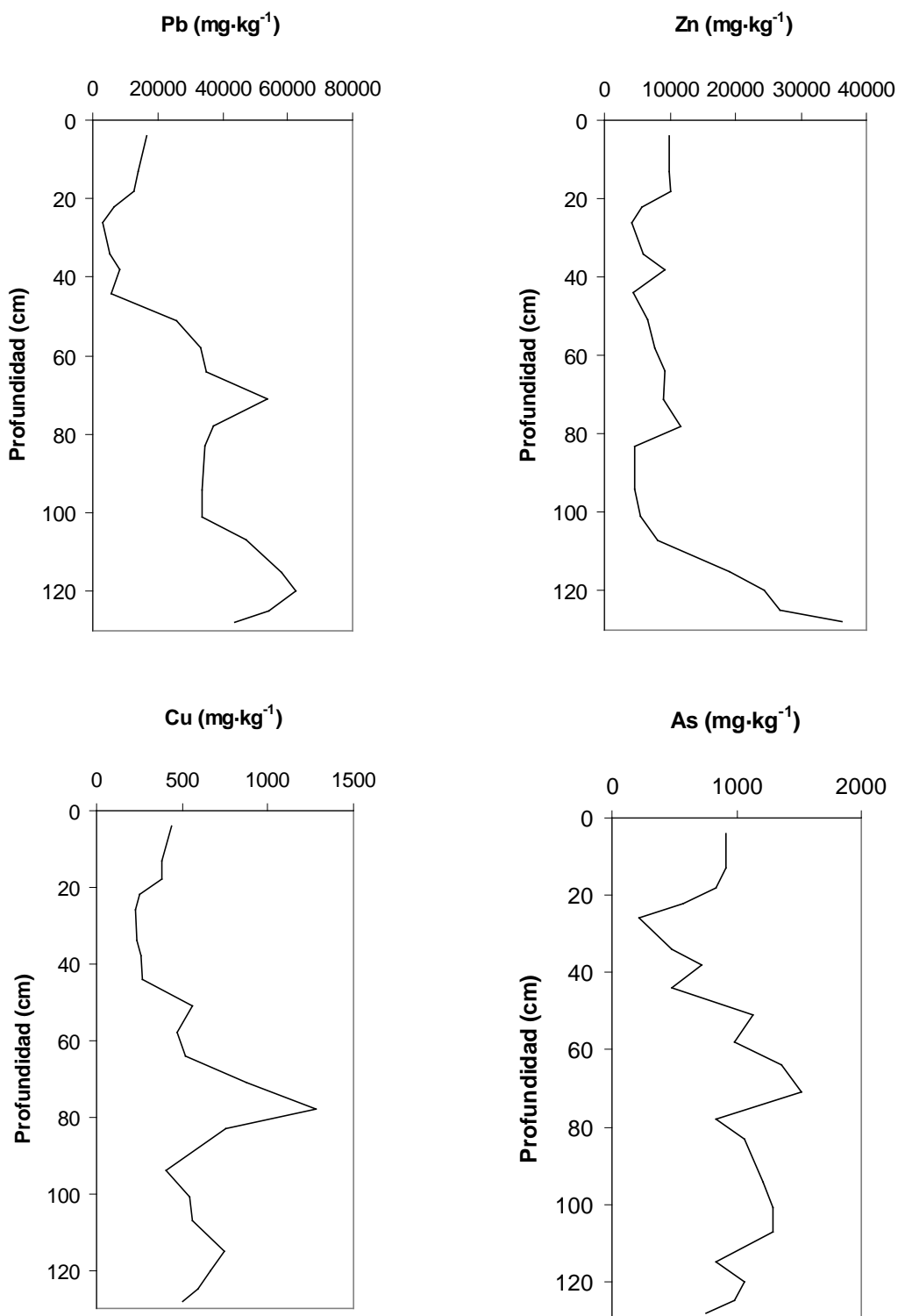


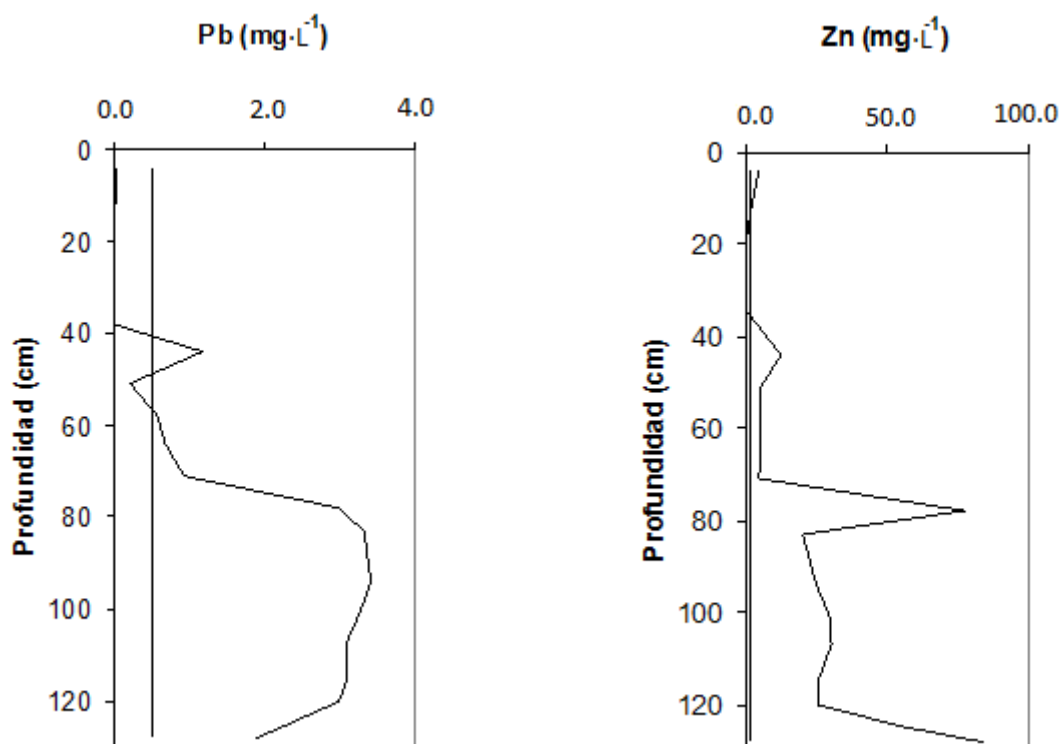
Figura 4.3.3. Perfil en profundidad de los metales en el sondeo de sedimentos extraído.

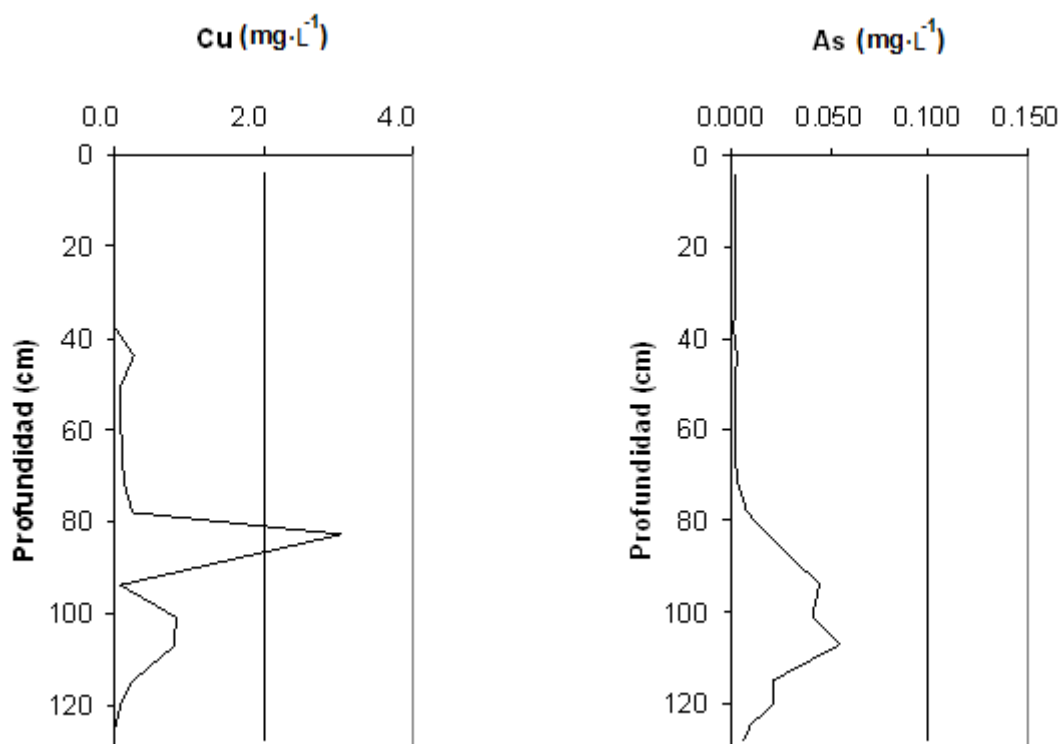


Para Pb y Zn, las concentraciones sufren un aumento en profundidad. En el caso de Pb el aumento se produce a unos 40 cm mientras que para Zn los valores no muestran un aumento muy significativo hasta los 110 cm.

A grandes rasgos, la distribución de As es similar a la del plomo, mientras que Cu presenta una tendencia propia con un notorio aumento hacia los 80 cm.

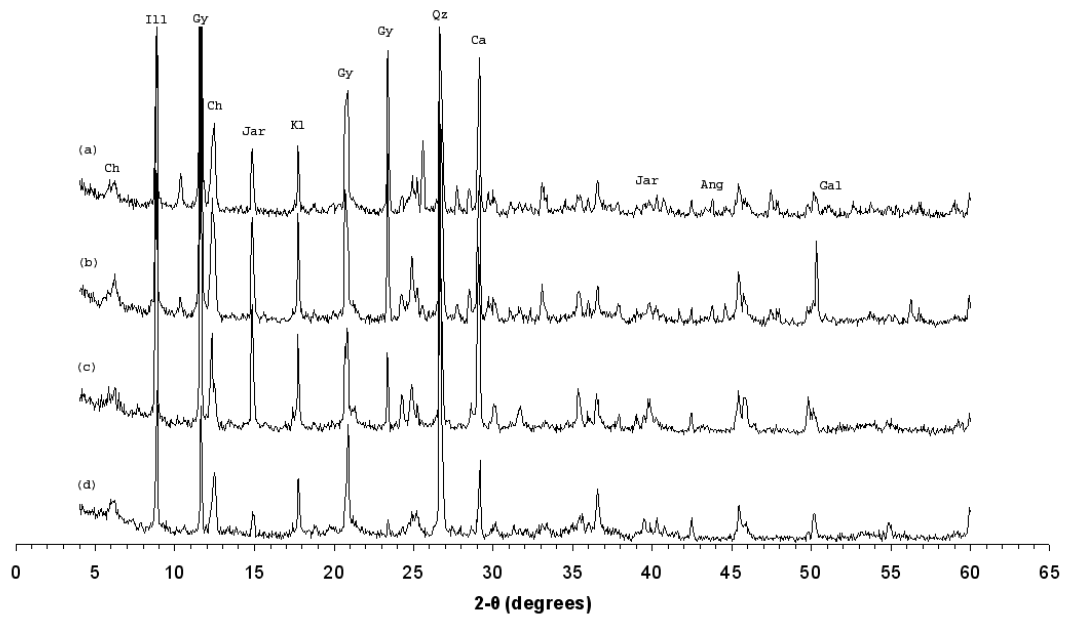
Los resultados de los tests de lixiviación se presentan en la figura 4.3.4. En el caso de los sedimentos aluviales, y a diferencia de lo acontecido con los tests de lixiviación de las áreas anteriormente estudiadas, la lixiviación producida sigue unas pautas similares a la distribución vertical de los contenidos en metal total. Ello es posiblemente debido a la presencia de pH neutro a básico en los niveles cercanos a la superficie y a la acidificación de los fluidos circulantes en las zonas inferiores.





**Figura 4.3.4.** Distribución en profundidad de metales en los ensayos de lixiviación de sedimentos aluviales. La línea representa el valor límite legal para su consideración residuos tóxico.

El análisis mineralógico de las muestras se realizó, al igual que en los capítulos anteriores por medio de difracción de rayos X. Las fases identificadas y los resultados semicuantitativos se presentan en la figura 4.3.5. y en la tabla 4.3.1. Los minerales presentes son diferentes tipos de arcillas (clorita, illita y caolinita), carbonatos (calcita y dolomita), yeso, cuarzo y especies que contienen Pb (Galena, Jarosita y Anglesita). Las variaciones en la presencia y la cantidad de los diferentes minerales pueden ayudarnos a interpretar el potencial riesgo de afectación al medio ya que está relacionado con el contenido total de metales y con la lixiviación de estos.



**Figura 4.3.5.** Espectro de DRX para diferentes muestras del sondeo (a) B20 (120-125 cm); (b) B19 (115-120 cm); (c) B12 (64-71 cm); (d) B1 (0-8 cm).

DEPOSICIÓN EN LA LLANURA ALUVIAL

**Tabla 4.3.1.** Estimación semicuantitativa de los minerales presentes en las diferentes muestras de diferente profundidad del sondeo extraído. (Los valores están en %) (Chung, F.H., 1974)

Sample	Depth (cm)	Paragonita	Clorita	Illita	Caolinita	Cuarzo	Galena	Jarosita	Anglesita	Yeso	Calcita	Dolomita
B1	0-8	4.2	14.1	33.4	22.0	16.7		4.0		5.9		
B2	8-13	3.2	17.5	30.1	18.7	11.5		2.6		6.3	10.3	
B3	13-18		17.5	31.7	23.3	18.8		2.8		4.3		2.0
B4	18-22	4.2	13.7	32.4	28.3	11.8		2.7		2.4	4.8	
B5	22-26	7.3	17.5	15.7	27.1	22.1				0.8	9.8	0.0
B6	26-34		17.1	20.0	31.1	20.4				3.7	5.4	2.7
B7	34-38	4.2	16.1	46.5	20.5	8.1				3.5		1.4
B8	38-44	5.2	18.8	40.3	16.3	10.2				3.0	3.4	3.0
B9	44-51	1.6	13.6	58.4	10.2	7.8		3.2	0.7	4.6		
B10	51-58		6.5	50.5	21.8	7.7		5.6		8.1		
B11	58-64		4.2	48.5	25.7	8.5		7.6	1.2	4.4		
B12	64-71	1.8	4.9	40.7	21.7	10.6		11.1		9.3		
B13	71-78	1.8	8.5	47.3	30.9	4.7	1.1	2.6	0.7	2.6		
B14	78-83		7.3	50.0	27.8	6.5	1.0	3.1	0.8	3.7		
B15	83-94		7.9	44.0	25.7	12.0	1.6	4.1	1.0	3.8		
B16	94-101	4.2	9.2	46.0	25.6	7.1	1.7	2.6	1.0	2.9		
B17	101-107	2.2	11.3	38.1	26.9	9.8	1.2	5.3	1.0	4.3		
B18	107-115	1.9	11.1	40.4	20.4	8.2	0.9	8.7	1.7	6.9		
B19	115-120		9.7	38.7	22.6	11.3	1.7	7.7	2.2	6.2		
B20	120-125		8.8	35.9	22.6	14.4		6.8	2.7	9.0		
B21	125-130		7.3	19.7	18.0	28.4		9.4	3.8	13.5		

#### 4.3.3.2. Metales pesados en plantas y suelos rizosféricos de la llanura aluvial

En la tabla 4.3.2. se muestran los valores de Cu, Zn y Pb presente en el suelo rizosférico, en las plantas muestreadas, la transferencia suelo-planta y los valores obtenidos en los ensayos de lixiviación.

**Tabla 4.3.2.** Transferencia suelo-planta y suelo-agua para todas las plantas estudiadas (Valores en mg·kg<sup>-1</sup> para suelos y plantas, mg·L<sup>-1</sup> para lixiviados y % para factores de transferencia)

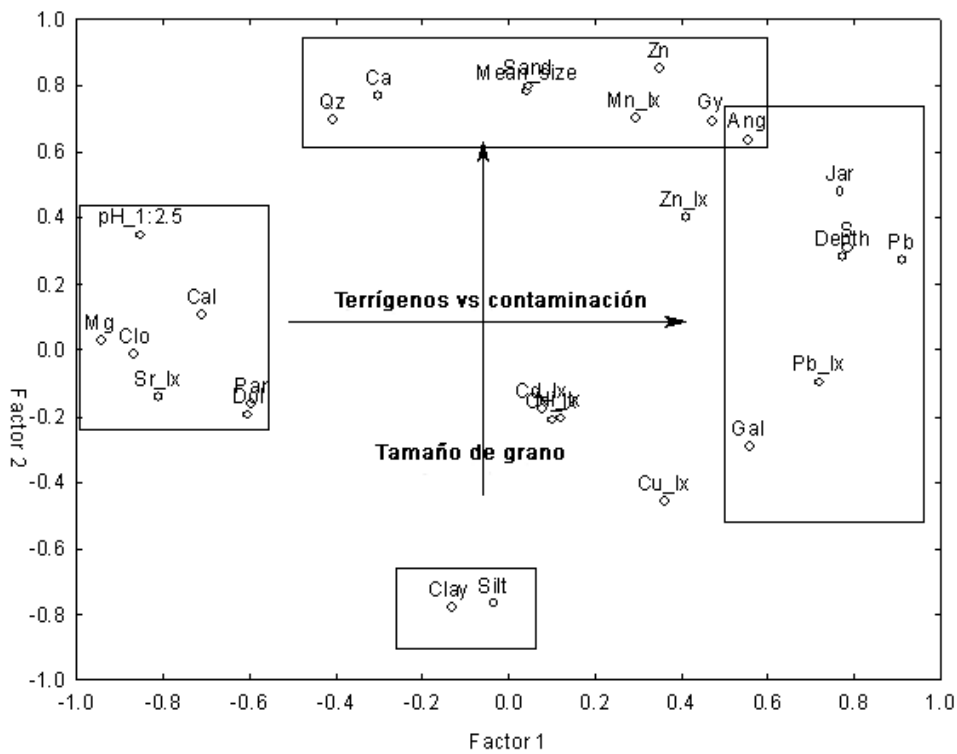
	<i>Hirsfeldia incana</i>		<i>Ditrichia viscosa</i>		<i>Piptatherum miliaceum</i>	
	Branch	Root	Branch	Root	Branch	Root
Cu soil	615	615	580	580	600	600
Cu plants	10	9	19	14	9	55
% plants transfer	1.58	1.40	3.30	2.44	1.53	9.12
Cu leachate	<ld	<ld	<ld	<ld	0.08	0.08
% Cu leachate	-	-	-	-	0.01	0.01
Zn soil	15600	15600	18000	18000	16600	16600
Zn plants	2300	1000	450	210	650	2300
% plants transfer	14.74	6.41	2.50	1.17	3.92	13.86
Zn leachate	4.6	4.6	2.5	2.5	5.9	5.9
% Zn leachate	0.30	0.30	0.14	0.14	0.35	0.35
Pb soil	20800	20800	22000	22000	21600	21600
Pb plants	140	220	280	200	360	3500
% plants transfer	0.66	1.07	1.28	0.92	1.66	16.32
Pb leachate	0.099	0.099	0.068	0.068	0.088	0.088
% Pb leachate	0.005	0.005	0.003	0.003	0.004	0.004

Los resultados obtenidos permiten corroborar el papel destacado del sistema radicular de *Piptatherum miliaceum* en la acumulación de metales. Asimismo la acumulación de metales en *Ditrichia viscosa* sigue la misma pauta que en la zona de La Crisoleja, con una mayor acumulación en la partes aéreas, aunque el total de metal acumulado es inferior a *Piptatherum*.

4.3.4. Discusión

Para observar relaciones más complejas entre las diferentes variables determinadas se realizó un análisis factorial con 28 variables significativas incluyendo propiedades generales (pH, conductividad y granulometría), contenidos mineralógicos, contenidos metálicos totales y contenidos de lixiviación DIN. El análisis estadístico se realizó por medio del software Statistica v.7.0. (Bakac, M., 2004; Hopke, PK, 1993, Wilding, L.P. & Drees, L.R. 1983)

En la figura 4.3.6., se puede observar la posición de las diferentes variables respecto a los 2 factores más importantes. El factor 1, que nos explica un 37 % de la varianza total, tiene altas cargas positivas para Pb, Zn, S y para los contenidos de jarosita, anglesita y galena y cargas negativas para pH, Mg, lixiviación de Sr y calcita, clorita, paragonita y dolomita. Este factor está ligado a la presencia de Pb y sus formas mineralógicas en los sedimentos que provienen de los residuos de la actividad minera y sus transformaciones debido a los procesos de meteorización. En el otro extremo de este factor están los elementos terrígenos relacionados con óxidos de Fe y aluminosilicatos y las formas mineralógicas en las que se presentan.

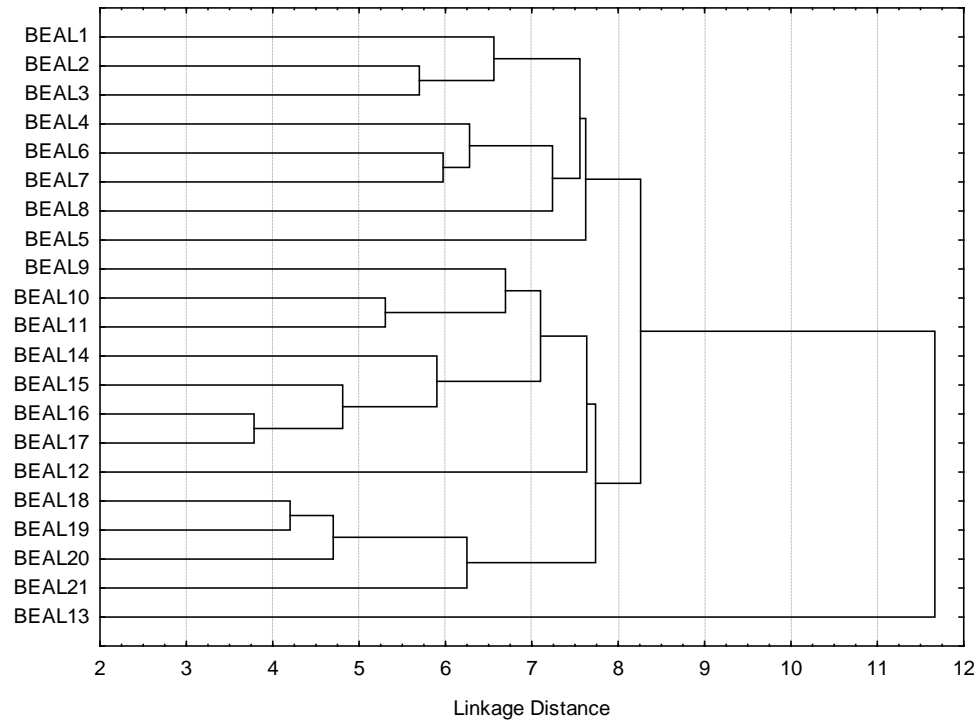


**Figura 4.3.6.** Gráfico de factores obtenido a partir del análisis factorial de 28 variables medidas en los sedimentos. (Ang: Anglesita, Cal: Calcita, Clo: Clorita, Dol: Dolomita, Gy: Yeso, Jar: Jarosita, lx: lixiviado, Par: Paragonita, Qz: Cuarzo)

El factor 2, que explica un 25 % de la varianza total, tiene altas cargas positivas para cuarzo, Ca, Zn, lixiviación de Mn, anglesita, % de arena y tamaño medio de partícula mientras que las cargas negativas de este factor se producen para los tamaños de arcilla y limo. Este factor describe la importancia del tamaño de partícula para explicar la variabilidad del sistema debido a que en un extremo nos encontramos con los minerales de tamaño grueso y los elementos asociados a este tamaño de grano (como el Zn debido al proceso de extracción) y en el otro extremo el tamaño de partícula limo-arcilla.

Finalmente, con los datos del análisis cluster se clasificaron las muestras empleando la matriz inversa estandarizada. El resultado del análisis clúster se muestra en la figura 4.3.7. y también nos confirma que los factores principales en este sistema natural son el contenido de metales, la forma mineralógica y el tamaño granulométrico. La muestra B13 es la muestra mas discriminada por el análisis a causa de una anómala concentración en metales. El grupo próximo a esta muestra está constituido por las muestras más profundas y los sucesivos agrupamientos son producto de la distribución de muestras en profundidad.

La agrupación de muestras B9-B21 corresponde a los niveles de sedimentos mineros del período de mayor actividad del distrito minero (siglo XIX y la primera mitad del siglo XX) con vertido continuo de residuos a las ramblas. La agrupación de muestras más superficiales corresponde a la llegada de sedimentos tras la instauración de las balsas y escombreras controladas de residuos minero-metalúrgicos, en la segunda mitad del siglo XX. Los mecanismos de lixiviación en los sedimentos superficiales y subsuperficiales por aguas de infiltración quedan parcialmente frenados al alcanzar la zona con un mayor contenido de residuos minero-metalúrgicos, en este sentido cabe interpretar la muestra B13 como el nivel de mezcla de los procesos de lixiviación de capas superiores y el aumento de metales propio de sedimentos mineros de vertido indiscriminado a las ramblas.



**Figura 4.3.7.** Análisis cluster de las muestras del sondeo.



#### 4.3.5. Referencias

Bakac, M. 2004. R-mode factor analysis applied to the distribution of radionuclides in Turkey. *Radiation Physics and Chemistry* 71: 781-782.

Chung, F.H. 1974. Quantitative interpretation of X-ray Diffraction patterns of mixtures. I. Matrix flushing method for quantitative multicomponent analysis. *Journal of Applied Crystallography*, 7, 519-525.

DIN 38414-S4. 1984. Schlamm und Sedimente, Bestimmung der Eluierbarkeit mit Wasser. DIN Deutsches Institut für Normung, Berlin, 1984.

García, G., Faz, A., Cunha, M. 2004. Performance of *Piptatherum miliaceum* (Smilo grass) in edaphic Pb and Zn phytoremediation over a short growth period. *International biodeterioration and biodegradation*. 54, 245-250.

Gisbert, C., Clemente, R., Navarro-Aviñó, J., Baixauli, C., Giner, A., Serrano, R., Walker, D.J., Pilar Bernal, M. 2006. Tolerance and accumulation of heavy metals by Brassicaceae species grown in contaminated soils from Mediterranean regions of Spain. *Environmental and experimental botany*, 56, 19-27.

Gonzalez-Fernandez, O., Queralt, I. Carvalho, M.L., Garcia, G. Lead, Zinc, Arsenic and Copper Pollution in the Alluvial Plain of a Mining Wadi: The Beal Case (Cartagena-La Union Mining District, SE Spain) Water, Air and Soil Pollution (Accepted, in press, DOI: 10.1007/s11270-011-0753-5)

Hopke, PK. Factor and correlation of multi-variate environmental data. In Hewitt CN, editor. *Methods of environmental data analysis*. 1992. Elsevier Applied Science, 139-180.

Nogales, R., Benítez, E. 2006. Absorption of Zinc and Lead by *Dittrichia viscosa* Grown in a Contaminated Soil Amended with Olive-Derived Wastes. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 76, 538-544.

NRCS (Natural Resources Conservation Services) 2004. Soil Survey Laboratory Methods Manual. Version 4.0. Soil Survey Investigations report N° 42. 735pp. <<http://soils.usda.gov/technical/lmm/>> (Consultado en noviembre de 2005).

Quartacci, M.F., Argilla, A., Baker, A.J.M., Navarri-Izzo, F. 2005. Phytoextraction of metals from a multiply contaminated soil by Indian mustard. *Chemosphere*, 59, 9, 1249-1255.

US-EPA. Environmental Protection Agency (EPA), 1990. Toxicity Characterisation Leaching Procedure (TCLP), Final Rule 261, 55 FR, US Government Printing Office, Washington, DC, pp. 11798-11877.

Wilding, L.P., Drees, L.R., 1983. Spatial variability and pedology. In L.P. Wilding, N.E. Smeck, and G.F. Hall (eds.): *Pedogenesis and Soil Taxonomy: I. Concepts and Interactions*, 83-116, New York, Elsevier Science.

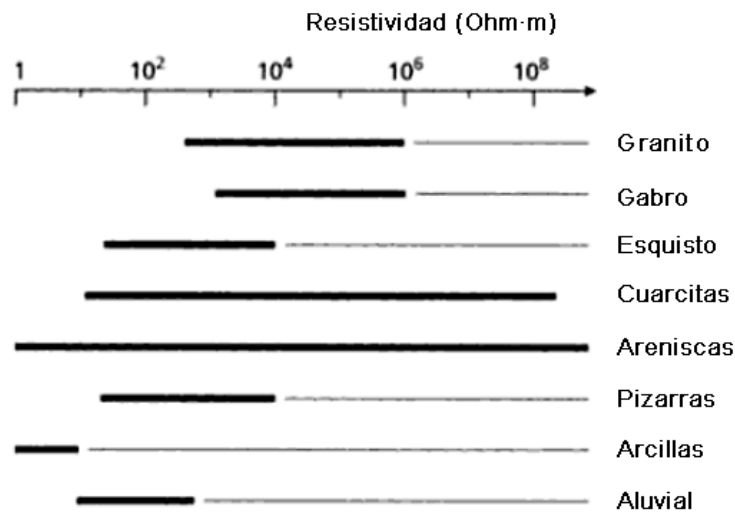
## **4.4. Aplicación de técnicas geofísicas al estudio de sedimentos mineros**

### **4.4.1. Introducción**

Como otros parámetros físicos, las propiedades geoeléctricas son utilizadas tanto en la geofísica general como aplicada. Los estudios eléctricos están basados en medir potencial e intensidad para obtener la resistividad de los materiales del subsuelo. Normalmente, implican la detección de señales inducidas en cuerpos conductores que se encuentra por debajo de la superficie gracias a campos eléctricos y magnéticos generados por el equipo de análisis geofísico. Las investigaciones en esta categoría incluyen métodos resistivos y electromagnéticos que tradicionalmente se utilizaron para la identificación de estructuras geológicas en profundidad o para la determinación de niveles de humectación o freáticos en hidrogeología. En los últimos años esta técnica se está utilizando dentro de otros campos de actuación como el medio ambiente, la investigación forense o diversos campos de la ingeniería civil a causa del desarrollo de nuevos sistemas de adquisición y procesado de señal y la reducción de costes de la instrumentación.

Las propiedades mas importantes de las rocas para los estudios eléctricos son la permisividad (especialmente para las técnicas de georadar) y la resistividad (o conductividad). A modo de ejemplo, las anomalías que nos permiten identificar alguna estructura profunda aparecen cuando un buen conductor (como un dique mineralizado o un cuerpo mineral) está presente en rocas que tienen una mayor resistividad. En los cuerpos metálicos la resistividad puede ser muy baja, pero en las rocas ígneas que no contienen agua puede haber una gran resistividad.

Dentro de la amplia gama de equipos y técnicas geofísicas disponibles, para el estudio de impacto medioambiental de residuos mineros los equipos basados en la exploración geoeléctrica parecen los más adecuados y, en concreto, aquellos diseñados para la realización de tomografía eléctrica. Esta técnica combina en un solo perfil la técnica de Sondeos Eléctricos Verticales (SEV) y la técnica de calicatas eléctricas, de forma que soluciona en gran medida los problemas en la fiabilidad de la interpretación de los resultados que aparecen en los SEV cuando se presenta contraste geológico lateral (cambios de facies, presencia de fallas, etc...)



**Figura 4.4.1.** Rango aproximado de valores de resistividad para diferentes tipos de rocas comunes.  
(adaptado de Kearey, P., et al, 2002)

La técnica de tomografía eléctrica lleva a cabo medidas indirectas del valor de la resistividad aparente (Ohm·m) existente en diferentes puntos y profundidades del subsuelo. Este parámetro es una propiedad fundamental del material que es atravesado por la corriente eléctrica que se crea con el equipo y se representa con el símbolo  $\rho$ .

La resistividad de las rocas está fuertemente influenciada por la presencia de agua subterránea, que actúa como electrolito. Esto es importante en los sedimentos porosos y las rocas sedimentarias. Los minerales que forman la matriz de una roca son generalmente peores conductores que el agua subterránea, por lo tanto la conductividad de un sedimento aumenta con la cantidad de agua que contenga. Esta dependerá de la fracción de los espacios de poro (la porosidad,  $\phi$ ) y de la fracción del volumen de poro que está lleno de agua (la saturación de agua,  $S$ ). La conductividad de la roca es proporcional a la conductividad del agua subterránea, la cual es muy variable debido a que depende de la concentración y el tipo de minerales disueltos y las sales que contiene. Todo esto está resumido en lo que se llama la ley de Archie, para la resistividad de la roca (Archie, 1942):

$$\rho = a \cdot \phi^{-m} \cdot S^{-n} \cdot \rho_w$$

Donde  $\rho$  es la resistividad de la roca,  $\rho_w$  es la resistividad del fluido contenido en los poros de la roca,  $\phi$  es la porosidad,  $s$  es la fracción de poros con fluido,  $a$ ,  $m$ , y  $n$  son constantes donde  $0.5 \leq a \leq 2.5$ ,  $1.3 \leq m \leq 2.5$  and  $n \approx 2$ .

Pueden existir fuentes generadoras de potencial eléctrico causadas por la distribución natural de materiales o debido a la acción antrópica que modifica sustancialmente las características del subsuelo. Las investigaciones eléctricas de las propiedades eléctricas naturales están basadas en la medida del voltaje entre un par de electrodos implantados en el suelo. Las diferencias naturales de potencial ocurren debido a cuerpos sub-superficiales que crean sus propios campos eléctricos. Los cuerpos actúan como simples células voltaicas; sus potenciales se producen a partir de la acción electroquímica. Al estudiar corrientes y potenciales naturales el científico no tiene control sobre la fuente de la señal.

Un potencial que se ocasiona espontáneamente en el suelo es un autopotencial (o potencial espontáneo). Algunos de estos autopotenciales son debido a cambios producidos por el hombre en el medio, como cables eléctricos enterrados, tuberías de drenaje o vertederos. Ellos son importantes para el estudio del medio ambiente. Otros autopotenciales son debidos a efectos naturales debido a la acción mecánica o electromecánica. En cada caso el agua subterránea juega un papel clave actuando como un electrolito.

La mayoría de los autopotenciales tienen un origen electroquímico. Por ejemplo, si la concentración de un electrolito varía con la localización, los iones tienden a experimentar un proceso de difusión a través del electrolito para igualar la concentración. La difusión se da debido a un potencial de difusión eléctrica, que depende de la temperatura así como de la diferencia en las concentraciones iónicas. Cuando un electrodo metálico es insertado en el suelo, el metal reacciona electroquímicamente con el electrolito (por ejemplo con el agua subterránea) causando un potencial de contacto. Si dos electrodos idénticos son clavados en el suelo, las variaciones en la concentración del electrolito causan diferentes reacciones electroquímicas en cada electrodo. Se produce una diferencia de potencial, llamada potencial de Nerst. El autopotencial no es más que la combinación del potencial de difusión y el potencial de Nerst. Esta propiedad es sensible a la temperatura y puede ser positiva o negativa, siendo como mucho de unas pocas decenas de milivoltios.

Los autopotenciales de las mineralizaciones se llaman potencial de mineralización y para las menas son invariablemente negativos. Normalmente van asociados a sulfuros como piritita, pirrotita y calcopiritita pero también se pueden dar con grafito y óxidos metálicos.

Otro mecanismo de producción de autopotencial depende de la variación del estado del potencial redox con la profundidad. La parte que está por encima del nivel

freático es más accesible al oxígeno que la parte sumergida, por lo tanto la parte que está por encima del nivel freático tendrá más iones oxidados que la que esté por debajo de este. Se da una reacción electroquímica en la superficie entre el cuerpo mineral y la roca hospedante por encima del nivel freático. Esto provoca la reducción de los iones oxidados en la solución adyacente. Aparece un exceso de iones negativos por encima del nivel freático. Una reacción simultánea entre la parte sumergida del cuerpo mineral y el agua subterránea ocasiona la oxidación de los iones reducidos presentes en el agua subterránea. Esto produce exceso de iones positivos en la solución y libera electrones a la superficie del cuerpo mineral, el cual actúa como conductor conectando dos medias células. El flujo de electrones se produce de la parte más profunda a la parte más superficial del cuerpo mineral.

El modelo redox es inadecuado por la misma razón que el modelo galvánico; falla para muchos de los casos observados donde se dan anomalías de autopotencial. En particular la asociación de modelos de autopotencial con el nivel freático se puede poner en duda. Además, los cuerpos de sulfuros aparecen para persistir a lo largo de grandes tiempo geológicos, por lo tanto un mecanismo que envuelve permanentes flujos de carga no parece factible. El autopotencial es un rasgo de un sistema estable que es perturbado provocando una conexión eléctrica entre la roca hospedante y el sulfuro conductor a través de los electrodos insertados y con su cable de conexión. La diferencia de potencial observada parece que es debida a la diferencia de potencial de oxidación entre la localización de los electrodos de medida, uno dentro y el otro fuera de la zona de mineralización.

#### ***4.4.1.1. Estudios de resistividad***

El amplio contraste en resistividad entre los cuerpos minerales y sus rocas hospedantes es aprovechado en la prospección de resistividad eléctrica, especialmente para los minerales que se comportan como buenos conductores. Los ejemplos representativos son los sulfuros de hierro, cobre y níquel. Los estudios de resistividad eléctrica son también una técnica geofísica importante en aplicaciones ambientales. Por ejemplo, debido a la buena conductividad eléctrica del agua subterránea la resistividad de una roca sedimentaria es mucho más baja cuando está llena de agua a cuando está seca y especialmente si este área presenta un alto índice de mineralización.

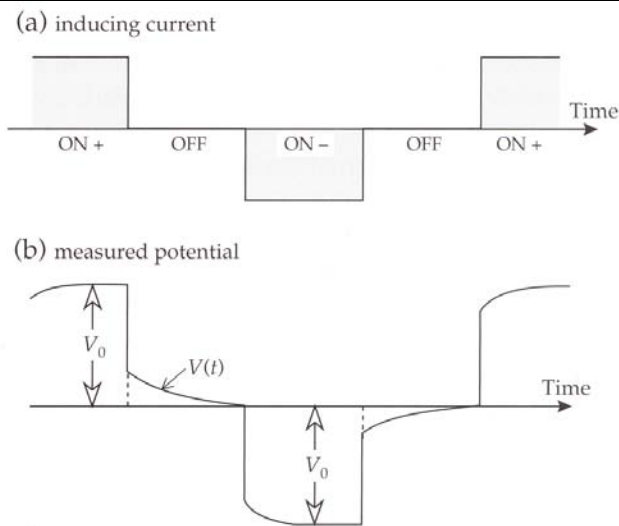
Normalmente en este tipo de estudios en vez de captar las corrientes naturales, se utilizan 2 electrodos para proporcionar una corriente eléctrica controlada al suelo.

Las líneas de flujo de corriente se adaptan a la resistividad subsuperficial, por lo tanto las diferencias de potencial entre superficies equipotenciales nos permiten medir donde intersectan la superficie subterránea, usando un segundo par de electrodos. Una corriente directa simple puede causar que las cargas se acumulen en el potencial de los electrodos, que ocasiona una señal espúrea. Una práctica común es conmutar la corriente directa por lo tanto su dirección se invierte cada pocos segundos; alternativamente se puede utilizar una corriente alterna de baja frecuencia. En investigaciones con muchos electrodos como es nuestro caso la corriente electrodo-par y el potencial electrodo-par son habitualmente intercambiables.

En función de la distribución de los electrodos y de cómo aplicamos la corriente podemos tener diferentes tipos de configuraciones. En este caso utilizamos una configuración Werner de disposición de los electrodos y dos tipos diferentes de aplicación de la corriente: por un lado polarización inducida y por el otro la tomografía eléctrica de resistividad.

#### ***4.4.1.2. Polarización inducida***

Si sometemos al suelo a una corriente directa conmutada, la secuencia de flujo eléctrico positivo y negativo se va alternando con período cuando la corriente es cero. Cuando la corriente se interrumpe, el voltaje a través de los electrodos no disminuye inmediatamente a cero. Después de un descenso inicial va disminuyendo paulatinamente hasta llegar a su estado estacionario de base. De forma inversa, cuando la corriente se vuelve a aplicar, el potencial se incrementa rápidamente, acercándose al valor del estado estacionario. La caída lenta y el crecimiento de parte de la señal es debido a la polarización inducida, que se ocasiona debido a dos efectos similares ligados a la estructura de la roca: la polarización de la membrana y la polarización del electrodo.



**Figura 4.4.2.** Caída del potencial debido a la polarización inducida después de la interrupción de la corriente primaria. (Extraído de Lowrie, W., 2007)

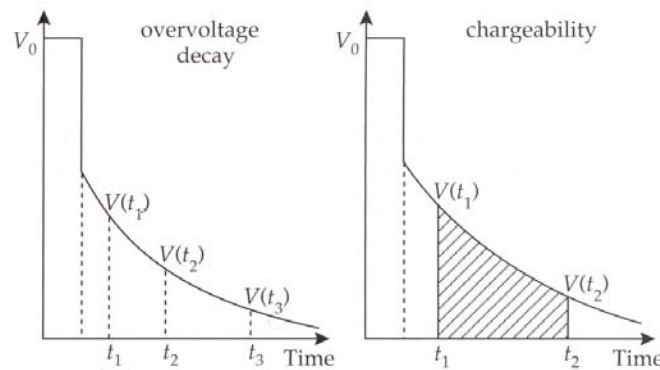
La polarización de membrana es un fenómeno de conducción electrolítica. SE basa en la diferencia de la habilidad de los iones presentes en los fluidos de los poros para migrar a través de una roca porosa. Los minerales en una roca generalmente tienen una carga superficial negativa y esto atrae a los iones positivos del fluido que hay en los poros. Estos se acumulan en la superficie del grano y se colocan en los poros adyacentes bloqueándolos parcialmente. Cuando se aplica un voltaje externo, los iones positivos pueden pasar a través de la carga positiva pero los iones negativos se acumulan, hasta que el tamaño de poro es lo suficientemente grande para permitir eliminar el bloqueo. El efecto es como una membrana, que permite que pase selectivamente un tipo de ión. Esto causa acumulaciones temporales de iones negativos, dando una distribución iónica polarizada en la roca. El efecto es más pronunciado en rocas que contienen minerales de arcilla; primero, porque el tamaño de poro y grano son pequeños, y en segundo lugar, porque los granos de arcilla están relativamente fuertemente cargados y absorben iones en sus superficies. La acumulación de iones lleva un tiempo corto después de que el voltaje se haya encendido; cuando la corriente se apaga, los iones vuelven a sus posiciones originales.

La polarización del electrodo es un efecto similar que ocurre cuando nos encontramos minerales. Los granos metálicos producen cargas por conducción electrónica, mientras la conducción electrolítica se produce alrededor de ellos. Sin embargo, el flujo de electrones a través del metal es mucho más rápido que el flujo de iones en el electrolito, por lo tanto se acumulan las cargas en las caras superficiales de un grano metálico que bloquea el flujo iónico a través del fluido de poro. Se produce un



sobrevoltaje durante un tiempo después de que la corriente externa se encienda. A parte del efecto del tamaño también influye importantemente la concentración del metal. Después que la corriente sea apagada, los iones acumulados se dispersan y el sobrevoltaje decae lentamente.

Los dos efectos responsables de la polarización inducida no se pueden distinguir a la hora de medir. Normalmente en los casos de medida por polarización inducida (IP) tenemos un par de electrodos transmisores y otro de receptores. El voltaje en el estado estacionario  $V_0$  es grabado y comparado con la amplitud del voltaje residual de decaimiento  $V(t)$  a un tiempo  $t$  después de que la corriente sea interrumpida.



**Figura 4.4.3.** Efecto de la caída de voltaje respecto al tiempo en un caso de polarización inducida.

(extraído de Lowrie, W., 2007)

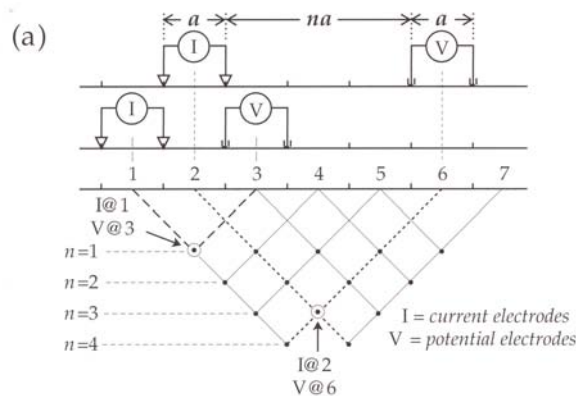
La relación  $V(t)/V_0$  se expresa como un porcentaje, que decae durante 0.1-10 s entre el cambio de conmutar (“on/off”) la corriente. Si la curva de decaimiento se muestra en muchos puntos, se puede obtener la forma y el área debajo de la curva. El área debajo de la curva de decaimiento, expresada como la fracción de voltaje del estado estacionario, se llama cargabilidad  $M$ , y se define como:

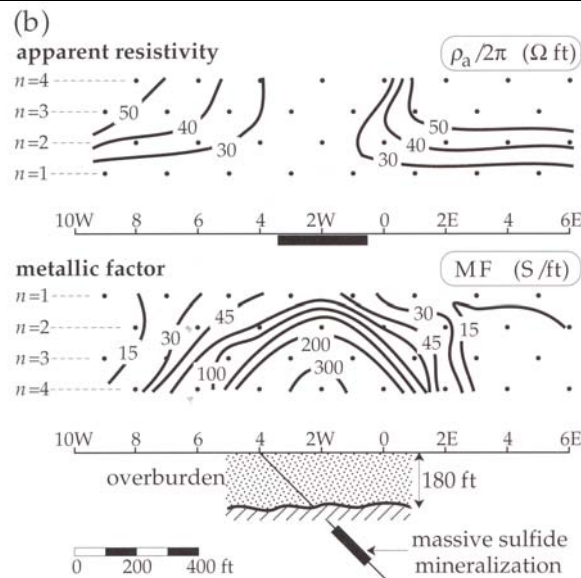
$$M = \frac{1}{V_0} \int_{t_1}^{t_2} V(t) dt$$

$M$  tiene dimensiones de tiempo y es expresada en segundos o milisegundos. Es el parámetro más utilizado para los estudios de IP. La polarización inducida determina el tiempo del potencial de decaimiento. Si este es más corto que el tiempo en el que la corriente inducida está apagada, varios medios ciclos de potencial no interferirán. Sin embargo, si nos encontramos con un conductor diseminado, el tiempo de decaimiento aumentará, provocando una superposición y una distorsión de los medios ciclos. Cuanto más potente sea la frecuencia de la señal más pronunciado será el efecto. Se

aumenta el ratio  $V(t)/V_0$ , dando la impresión de que un mejor conductor realmente está presente (la resistividad aparente disminuye al incrementar la frecuencia). Claramente, los estudios de IP y de resistividad con corriente alterna también están influenciados.

La dependencia de la frecuencia del efecto de la IP es explotado al medir la resistividad aparente a dos frecuencias muy bajas. Si no hay efecto de IP la resistividad presente será la misma a ambas frecuencias. Un estudio de IP incluye tanto perfiles laterales como sondeos verticales. Utilizando una disposición doble-dipolo la distancia entre los electrodos más cercanos a los pares de emisión y transmisión es un múltiplo ( $na$ ) del espaciado de electrodos  $a$  en cada par. Las medidas se realizan a diferentes posiciones discretas donde el par receptor se va moviendo incrementalmente desde el par transmisor fijado. El par transmisor entonces se va moviendo uno a uno a lo largo de todo el perfil y el proceso se repite. Se van obteniendo informaciones de profundidades más grandes conforme se expande la distancia entre el emisor y el receptor (conforme  $n$  aumenta). El valor obtenido sin embargo no es el valor real para el parámetro a la profundidad indicada. Se puede realizar un dibujo bidimensional de la variación de la IP en el perfil y procesarlo haciendo contornos de los resultados. El dibujo es llamado pseudo-sección y nos proporciona una imagen de la presencia de conductores anómalos, pero no representa su extensión real lateral o vertical. La presencia de regiones anómalas debe ser investigada posteriormente por sondeos.





**Figura 4.4.4.** (a) Construcción de una pseudo-sección a partir de las medidas de resistividad eléctrica. (b) Pseudo sección de resistividad aparente y factor metálico para un estudio de IP de un cuerpo de sulfuros. (Figura extraída de Lowrie, W. 2007)

Las anomalías de resistividad dependen de la presencia de conductores continuos, como aguas subterráneas o cuerpos minerales masivos. Si la mineralización se disemina a través de la roca puede no causar una anomalía resistiva importante. La buena respuesta del método IP para concentraciones diseminadas de minerales conductores ha llevado a su uso para la exploración de metales, donde grandes cuerpos de minerales de ley no muy alta pueden ser comercialmente importantes. Si embargo, el efecto de IP depende también de la porosidad y de la saturación de la roca.

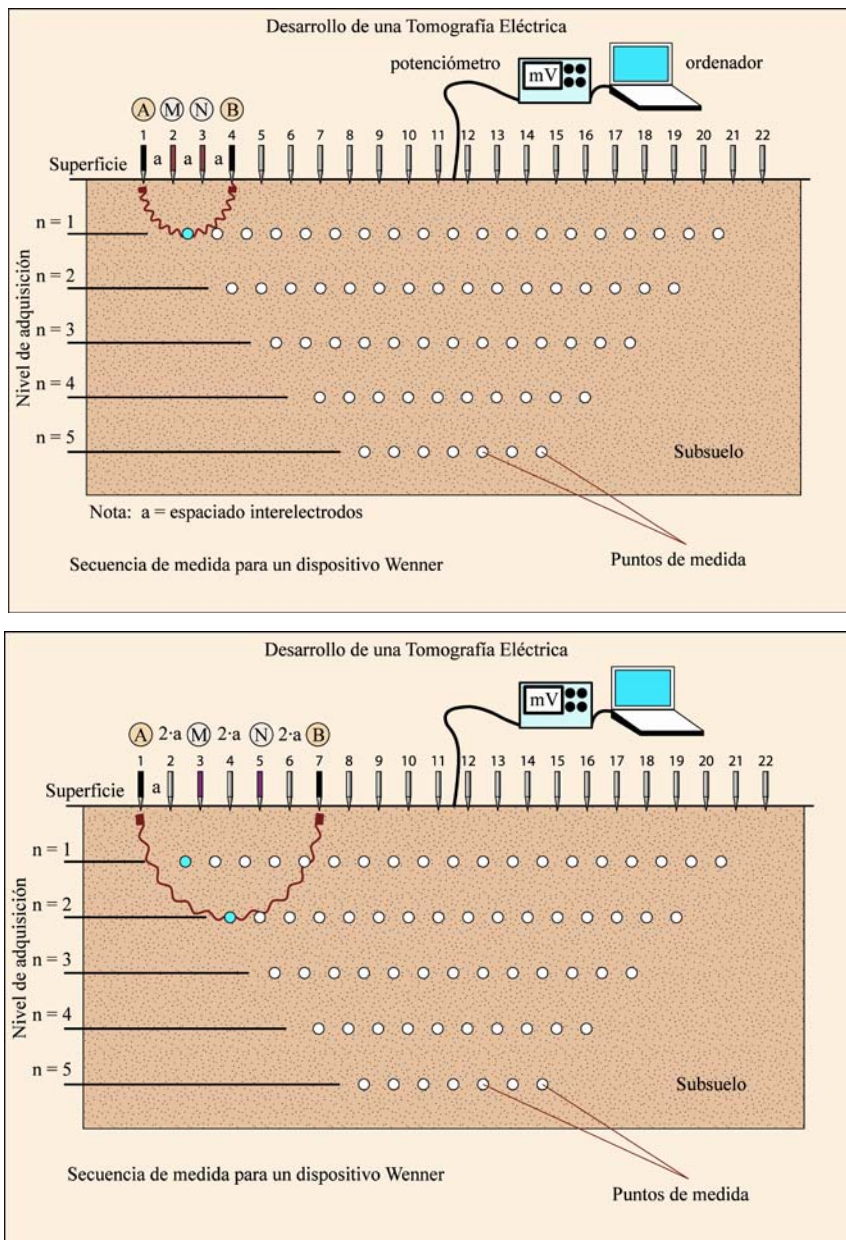
#### 4.4.1.3. Tomografía eléctrica de resistividad

La disponibilidad de ordenadores rápidos y el desarrollo de algoritmos de cálculo eficientes han llevado al desarrollo de métodos de tomografía eléctrica que permiten el análisis directo en el campo, con cortos tiempos de procesamiento de la señal. La tomografía eléctrica de resistividad se utiliza para describir las estructuras resistivas en las regiones de cerca de la superficie llegando a unas pocas decenas de metros, como es el caso de los depósitos mineros.

En esta situación (zonas de depósito de materiales procedentes de actividades mineras) se puede utilizar también los métodos de resistividad y de polarización inducida. En vez de tener un único par de electrodos lo que se tiene es una serie de electrodos espaciados regularmente. Esto nos permite realizar estudios en dos

dimensiones si tenemos los electrodos en una disposición lineal y estudios en tres dimensiones si disponemos los electrodos de forma areal. En este caso también como en los métodos estándar de resistividad, la máxima profundidad y resolución depende de la separación y geometría de los electrodos.

En el estudio realizado en esta tesis se ha utilizado una línea de 48 electrodos en configuración Wenner para estudiar los sedimentos de ramblas afectadas por el depósito continuado de materiales procedentes del procesado mineral.



**Figura 4.4.5.** Representación de un dispositivo de tomografía eléctrica y variación de la profundidad a la cual se produce la medida de la resistividad con la distancia de los electrodos. (Extraído de Martínez Pagán, P., 2006)

#### 4.4.2. Aplicación de la tomografía eléctrica al estudio de ramblas mineras

La tomografía eléctrica se aplicó en dos zonas de ramblas procedentes de la Sierra minera de Cartagena-La Unión. El primero de ellos es la zona baja de la Rambla del Beal, en la llanura aluvial, a la cual han ido llegando aportes de toda índole, aunque de forma general ha sido la zona de recepción de los sedimentos mineros de las grandes cortas realizadas en el tramo final del siglo XX, y también de minería pretérita de menor escala. Esta zona presenta el interés añadido de estar relativamente influenciada por intrusión salina del Mar Menor y por la existencia de niveles sapropélicos en profundidad, como resultado de los movimientos eustáticos en los últimos milenios.

El otro caso estudiado es el de la Rambla de las Matildes, donde la sedimentación en el cauce, contiene materiales procedente de actividades industriales de fundición para el beneficio de las menas minerales. En cada una de dichas ramblas se realizaron diversos perfiles en las modalidades de polarización inducida y de resistividad.

El equipo de geofísica empleado ha sido el resistímetro Iris Syscal Switch (Iris Instruments, Orleans, France), con un cable multinodo de 48 conexiones y permite la medida simultánea de las propiedades eléctricas en grupos de cuatro electrodos, cada uno de ellos ubicado en uno de los nodos del cable y posicionados de forma equidistante en el transecto considerado.

Posteriormente se llevó a cabo un preprocesado de las medidas, empleando el software Prosys, que consiste en el filtrado de las medidas para eliminar valores anómalos y en la corrección estática que normaliza las variaciones de la resistividad debidas a la diferencia de cota entre electrodos. A continuación se realizó el procesado de los datos donde se trata cada una de las secciones con el software Res2dinv empleando algoritmos estadísticos de inversión y ajuste por mínimos cuadrados.

Después de la fase de preprocesado y procesado se analizan los resultados obtenidos de cada una de las pseudosecciones por separado. Para mejorar los resultados de estas pseudosecciones y una mejor interpretación de los resultados, se extrajeron muestras, por sondeo manual discontinuo, para intentar un ejercicio de correlación entre los resultados de la tomografía eléctrica y el análisis químico elemental de los diferentes niveles en profundidad.

#### 4.4.2.1. Situación de los perfiles

En la zona central del cauce de la Rambla del Beal se hicieron 3 perfiles de tomografía variando la distancia de los electrodos (2m, 1m y 0.5 m) para tener una pseudosección con una mayor información en profundidad (espaciado mayor) o un mayor grado de detalle (espaciado menor). En la Figura 4.4.6. se ilustra la disposición del cable multinodo para los ensayos de tomografía eléctrica.



**Figura 4.4.6.** Equipo de tomografía eléctrica midiendo en la zona de la Rambla del Beal.

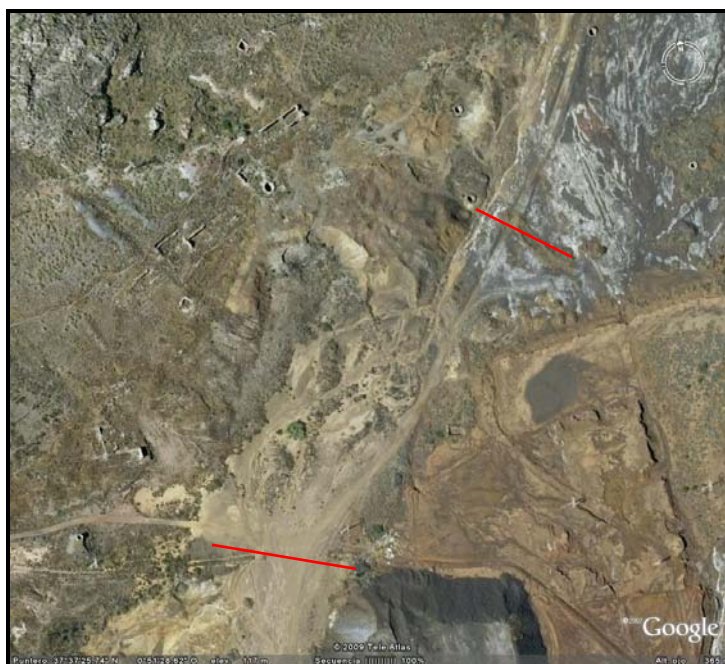
Tal como se ha mencionado se realizaron medidas de resistividad por el método de resistividad aparente y también mediante polarización inducida, pero debido a la cercanía al Mar Menor y la presencia de la intrusión salina los resultados de polarización inducida no eran informativos ya que la polarización es muy grande y no obtenemos contrastes que nos permitan observar una buena estructuración.

**Tabla 4.4.1.** Localización de los perfiles de tomografía eléctrica de la Rambla del Beal.

X utm	Y utm	Referencias
692456.793009	4170381.17483	Rambla Beal cerca Puente (2m)
692533.985707	4170382.97098	Beal Llanura inundación (1m)-700m costa
692882.407314	4170866.34896	Beal Llanura inundación (1m)-350m costa
692428.966716	4170396.87327	Rambla Beal cerca Puente (0.5m)

Para realizar el intento de correlación entre datos geofísicos y el quimismo de los materiales infrayacentes en el cauce se realizó un sondeo manual discontinuo con una sonda Eijkelkamp en el cual se extrajeron 34 muestras, alcanzando los 220 cm. de profundidad. En estas 34 muestras, se realizó el análisis del pH y de la conductividad sobre la fracción inferior a 2 mm, el contenido total elemental sobre la fracción inferior menor de 125  $\mu\text{m}$  por WDXRF y el contenido elemental de los lixiviados obtenidos de las muestras después de someterlas al procedimiento de lixiviación DIN 38414-S4 mediante ICP-AES e ICP-MS. En este caso además también se determinó el potencial redox de las muestras utilizando una solución 1:5 de las muestras.

En la Rambla de las Matildes también se realizaron otros 2 perfiles de tomografía eléctrica, para en este caso confirmar si la polarización inducida nos ayuda a detectar elementos polarizables como puede ser en este caso los residuos de óxidos de hierro que se produjeron a partir de la fundición que había en la zona media de la Rambla de las Matildes.

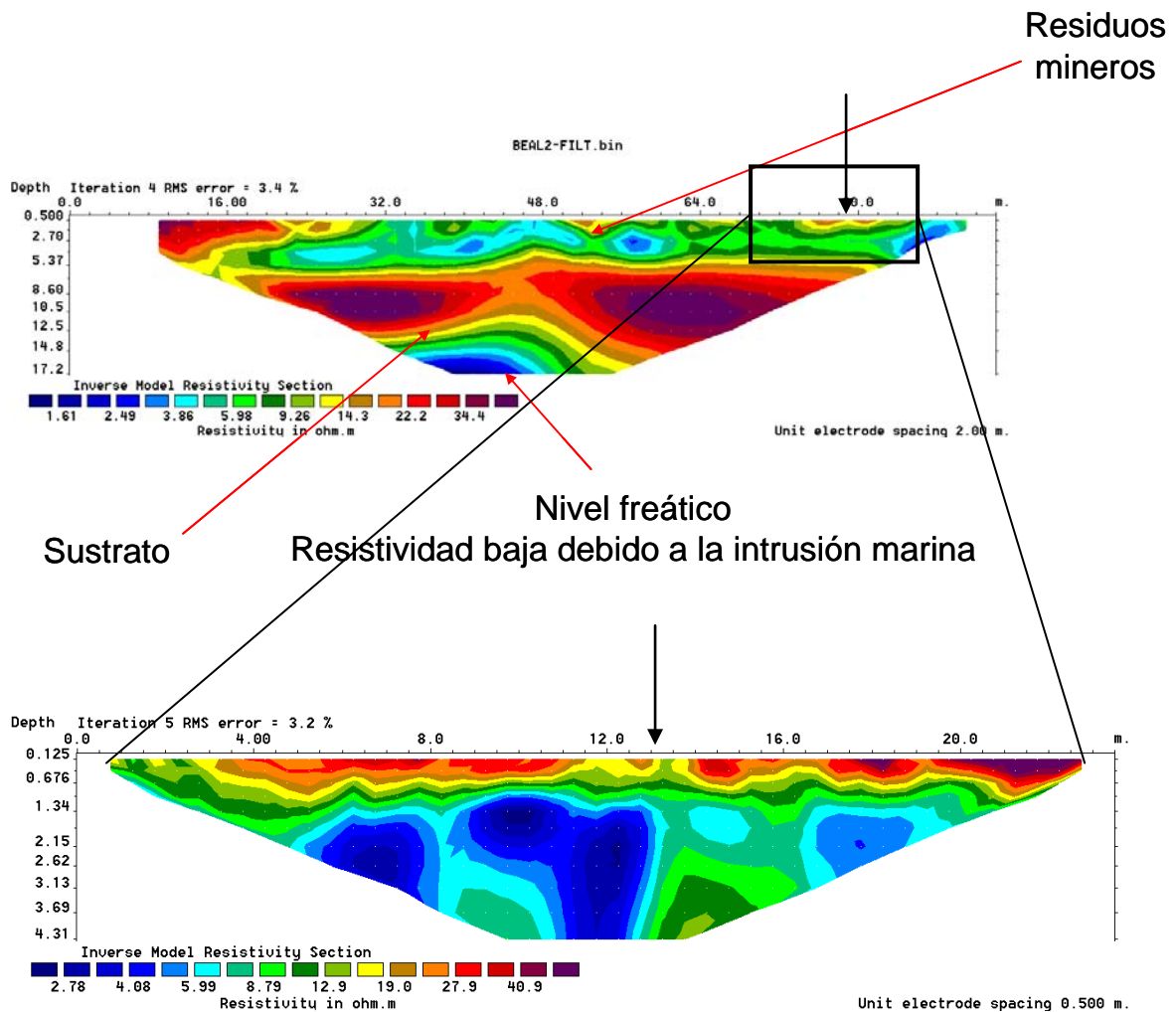


**Figura 4.4.7.** Localización de los 2 perfiles de la Rambla de las Matildes.

### **4.4.3. Resultados y discusión**

#### ***4.4.3.1. Geofísica y contenido elemental en la Rambla del Beal***

En las siguientes figuras se muestran las pseudosecciones que se obtuvieron con los electrodos a 2 m y 0.5 m. en la parte central de la rambla del Beal. La flecha negra indica donde se extrajo un sondeo discontinuo de muestras.

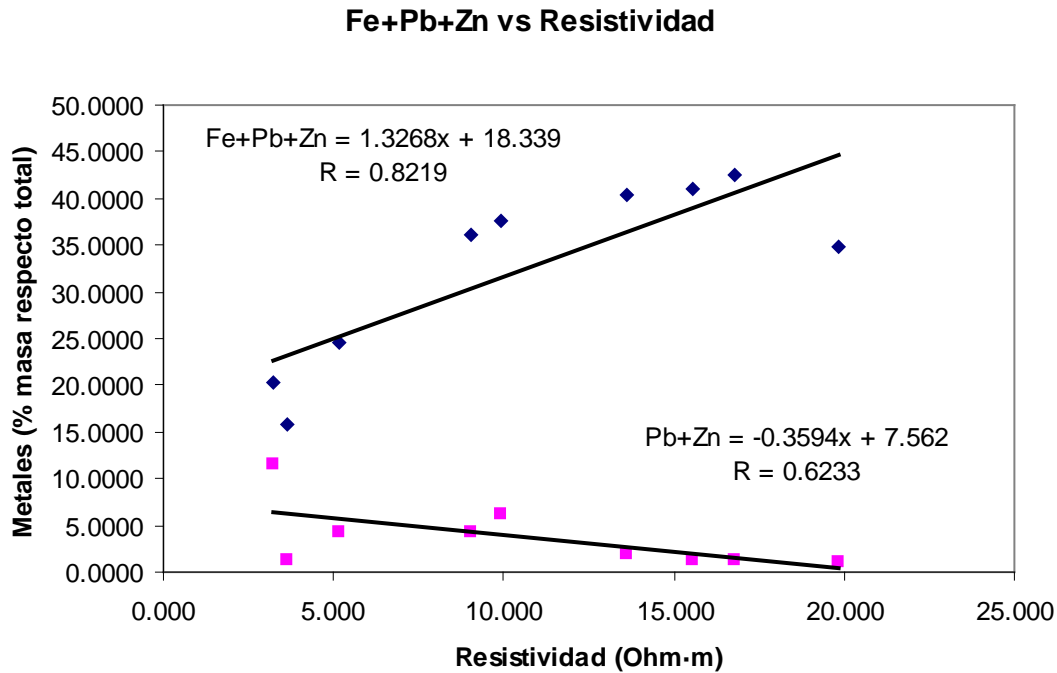


**Figura 4.4.8.** Pseudosección de resistividad obtenida en el centro de la llanura aluvial de la rambla del Beal a diferentes distancias de electrodo (2 y 0.5 m. respectivamente) y por lo tanto a diferentes resoluciones y profundidades.

En la primera parte de la figura 4.4.8. se hace una interpretación del origen de las diferentes capas determinadas por la tomografía. No es fácil realizar una asociación directa con una única variable físico-química, ya que las propiedades geoelectricas son fenómenos cooperativos producidos por el conjunto de propiedades que poseen los diferentes niveles del subsuelo. Habida cuenta de los principales elementos existentes en los sedimentos que son propios de las actividades minero-metalúrgicas de la zona (plomo y zinc, menas beneficiables; hierro principal residuo de la actividad minera) se realizó una correlación (figura 4.4.9.) entre el contenido de esos tres elementos a diferentes niveles y la resistividad obtenida a esas profundidades en los perfiles de tomografía eléctrica. Podemos observar que el coeficiente de correlación de Pearson es de 0.8 que nos indica que hay una buena relación lineal entre la resistividad y el



contenido metálico. Lo esperable sería que tuviésemos una relación inversa si dichos metales estuvieran en estado de metal puro, pero los análisis de difracción de rayos X efectuados de las muestras nos permiten identificar como fases predominantes, óxidos de hierro, pirita (resistividad eléctrica de  $1.2$  a  $600 \cdot 10^{-3}$  Ohm·m (Vaughan, D.J., 2006; Carmichael, R.S., 1982) o jarositas con conductividad no muy elevada, en comparación con la que tienen estos elementos en estado metálico (p.e. Fe  $9 \cdot 10^{-8}$  Ohm·m).



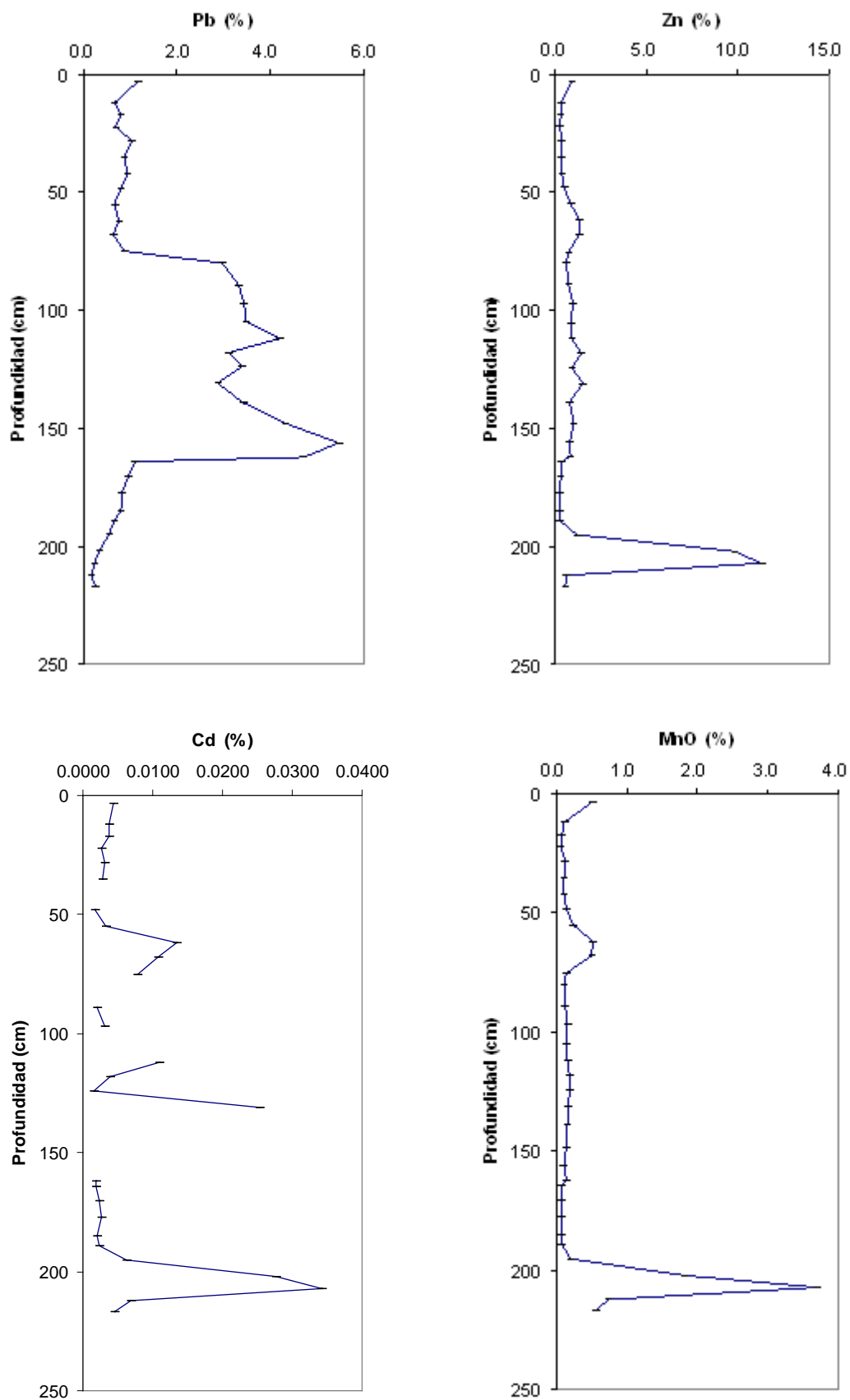
**Figura 4.4.9.** Relación metales asociados a la mineralización vs resistividad.

El estudio de la correlación de la resistividad con la suma de Pb y Zn permite apreciar, aunque con un grado de correlación menor, una pendiente inversa, que nos permite una cierta estimación del contenido en Pb y Zn que encontramos en los primeros metros del subsuelo, como resultado de la actividad minera.

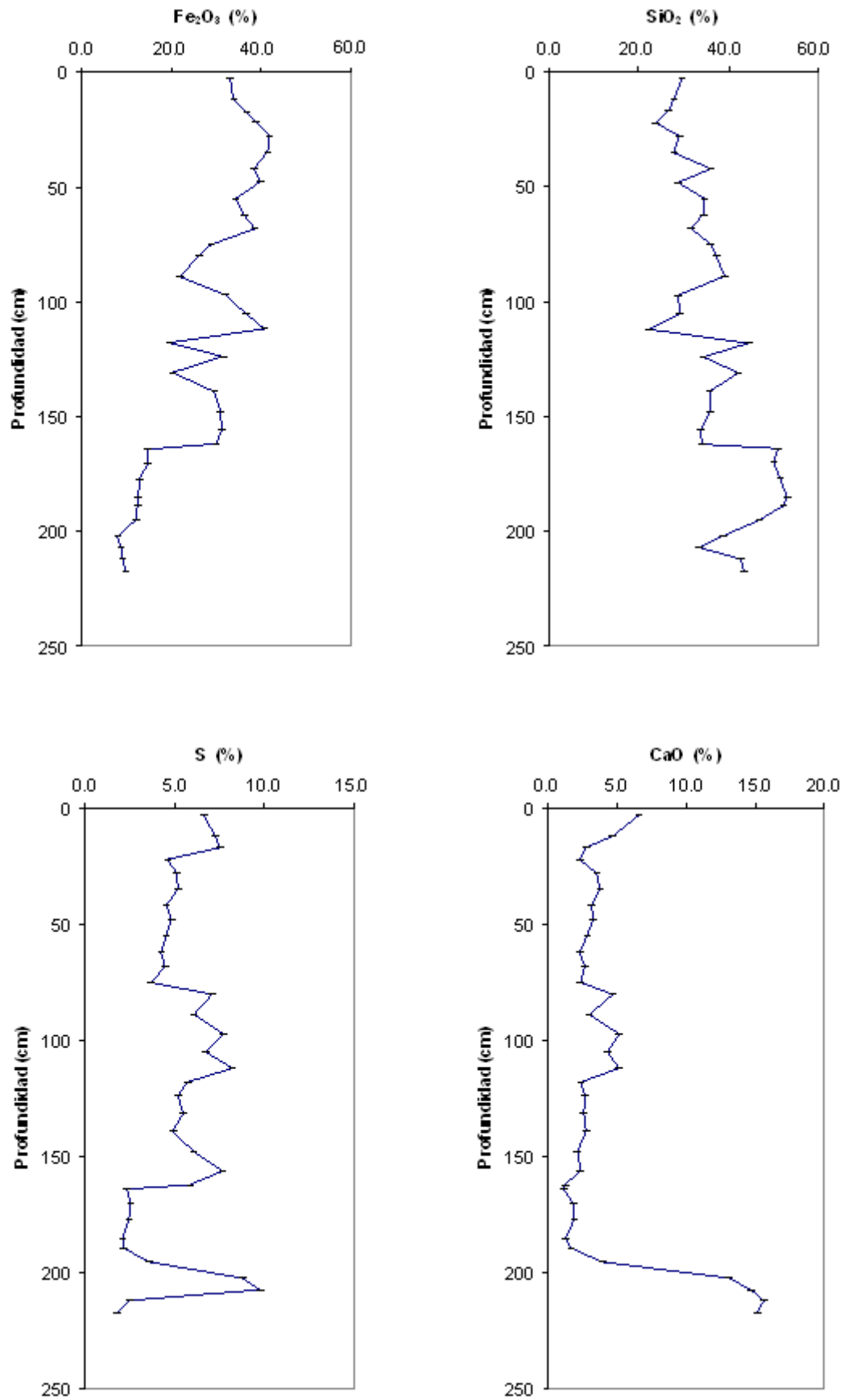
La observación de los perfiles elementales en profundidad (figura 4.4.10.) nos ofrece una información adicional sobre los episodios de vertido de residuos mineros al cauce de las ramblas, así como los posibles fenómenos post-deposicionales en los sedimentos mineros. Las concentraciones de plomo presentan tres niveles bien definidos en profundidad. Por debajo de 160 cm hay unas concentraciones alrededor de un 1% o inferior, que corresponde posiblemente al fondo geoquímico natural y el progresivo aumento, debido a la minería a pequeña escala. Entre los 160 y los 70 cm de profundidad el contenido de plomo en los sedimentos aumenta bruscamente situándose en un promedio de 3.5 a 4 por ciento del metal. Este aumento posiblemente corresponde

a la época de minería a gran escala, en las cortas mineras, con vertido directo a las ramblas (hasta el año 1957) de los materiales residuales y de rechazo. Los niveles mas superficiales con profundidad menor a 70 cm, suponen el último período de actividad minera donde el vertido de residuos se realizó en balsas y escombreras, con unas concentraciones de plomo similares a las existentes en profundidad.

La distribución en profundidad de las concentraciones de zinc en sedimentos tiene una distribución completamente distinta a la del plomo. Desde la superficie hasta unos 200 cm de profundidad la concentración está en unos valores que no superan el 2 por ciento. Entre 200 cm. y 210 cm se encuentra una concentración de zinc que alcanza unos valores en torno a un 12 por ciento, coincidiendo con niveles sapropélicos existentes a dicha profundidad. Este hecho puede ser explicable si atendemos a la mayor movilidad del zinc, debido a su producto de solubilidad en pH medianamente ácidos, incluso en pH básico. La distribución en profundidad de cadmio responde al mismo patrón que la del zinc. Habida cuenta del comportamiento geoquímico análogo de ambos metales en solución, este hecho no hace mas que reforzar la hipótesis que esta distribución corresponde más a los procesos de movilidad post-deposicional que a características de vertido minero.



**Figura 4.4.10.** Perfiles elementales del core extraído en la llanura aluvial del Beal a la vez que se realizaba la campaña de geofísica

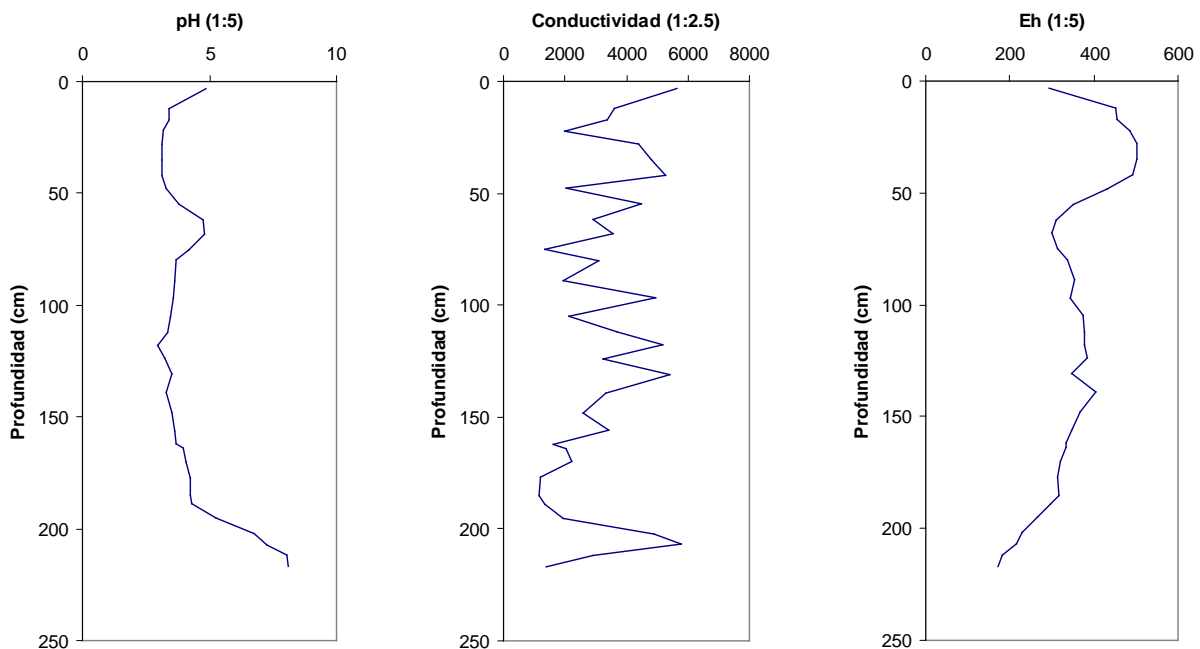


**Figura 4.4.10.** Perfiles elementales del core extraído en la llanura aluvial del Beal a la vez que se realizaba la campaña de geofísica.

La distribución de manganeso sigue la misma tendencia que zinc y cadmio, con notable acúmulo en el nivel entre 200 y 210 cm de profundidad.

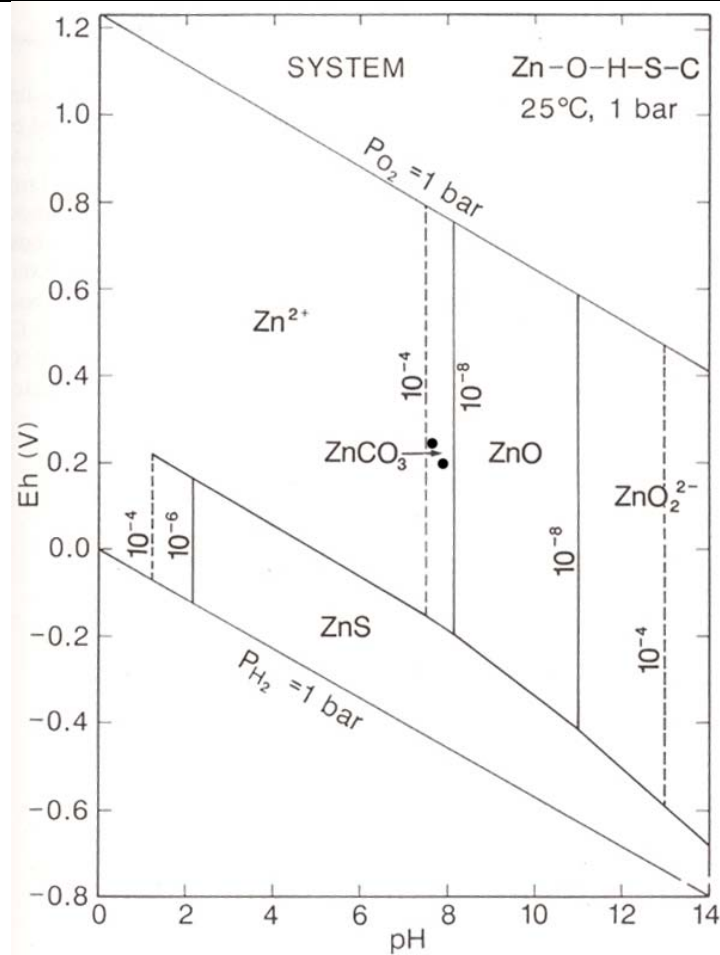
En la segunda parte de la figura 4.4.10. se presentan las concentraciones par otros cuatro elementos de interés (Si, Fe, Ca y S). En ellas cabe destacar la acumulación de calcio en el mismo nivel que zinc, cadmio y manganeso. El hierro presenta unos valores muy elevados hasta los 160 cm de profundidad, mientras que el azufre presenta una distribución que combina los rasgos de las de plomo y zinc. El silicio presenta un progresivo aumento en profundidad.

Alguna explicación adicional a los resultados del análisis elemental en profundidad puede deducirse de las propiedades físico-químicas de los sedimentos. En la figura 4.4.11. se presenta la distribución vertical de pH, conductividad y Eh.



**Figura 4.4.11.** Propiedades físico-químicas (pH, Conductividad eléctrica y Eh) de las muestras del sondeo discontinuo extraído en la parte de la llanura aluvial del Beal.

Como se aprecia en las gráficas el pH aumenta considerablemente a la profundidad de 200-210 cm con una disminución del potencial de oxidación-reducción. Si ubicamos esas condiciones en el diagrama pH-Eh del sistema Zn-O-H-S-C (figura 4.4.12., extraída de Brookins, D.G., 1987) apreciamos que la fase estable de precipitación en esas condiciones es el carbonato ( $\text{ZnCO}_3$ ).



**Figura 4.4.12.** Diagrama Eh-pH para parte del sistema Zn-O-H-S-C. Sobre el diagrama están representadas con 2 puntos negros las condiciones Eh-pH de las muestras donde se observa una acumulación de Zn. (Modificado de Brookins, D.G., 1987)

La verificación de la presencia de fases carbonatadas en profundidad, así como otras presentes se realizó por medio de difracción de rayos X. Los resultados se pueden observar en la tabla 4.4.2. El criterio a la hora de escoger las muestras fue seleccionar sobretodo aquellas donde a partir de los contenidos elementales se distinguían variaciones importantes de los elementos considerados previamente.

**Tabla 4.4.2.** Mineralogía observada en las muestras del sondeo manual discontinuo extraído en la llanura aluvial de la rambla del Beal por XRD.

	Profundidad (cm)	Cuarzo	Clorita	Caolinita	Plumbojarosita	Yeso	Anortoclasa	Albita	Pirita
B2-1	0-10	x	x	x	x	x	x	x	x
B2-3	15-20	x	x	x	x	x	x	x	x
B2-7	39-45	x	x			x	x	x	x
B2-10	59-65	x	x	x		x	x	x	x
B2-13	78-83	x	x	x	x	x	x	x	x
B2-16	101-108	x	x	x	x	x	x	x	x
B2-18	115-121	x	x	x	x	x	x	x	x
B2-20	128-135	x	x	x	x	x	x	x	x
B2-21	135-143	x	x	x	x	x	x	x	x
B2-23	153-159	x	x	x	x	x	x	x	x
B2-24	159-166 sup	x	x	x	x	x	x	x	x
B2-25	159-166 inf	x		x	x	x	x	x	x
B2-28	180-187	x		x	x	x		x	x
B2-30	190-200	x	x	x	x	x	x	x	x
B2-31	200-205	x		x		x		x	x
B2-32	205-210	x		x		x	x		x
B2-33	210-214	x	x	x		x	x		x
B2-34	214-220	x		x		x	x		

	Illita	Calcita	Hidronio jarosita	Anglesita	Cerusita	Smithsonita/ Rodocrosita/ siderita	Magnetita
B2-1	x	x					
B2-3	x	x	x				
B2-7	x	x					
B2-10	x						
B2-13	x			x			
B2-16	x			x			
B2-18	x	x					
B2-20	x			x			
B2-21	x			x	x		
B2-23	x			x			
B2-24	x			x	x		
B2-25	x						
B2-28	x						
B2-30	x						
B2-31	x					x	
B2-32	x					x	
B2-33	x	x					
B2-34	x	x					

Los resultados confirman la presencia de carbonatos en los niveles inferiores (200-220) y la existencia de carbonato de zinc en los niveles de acumulación anteriormente mencionados. Los espectros XRD de las muestras con presencia de smithsonita ( $ZnCO_3$ ) los picos característicos se hallan pero desplazados hacia la región de altos ángulos, posiblemente debido a la presencia en la red de la smithsonita de

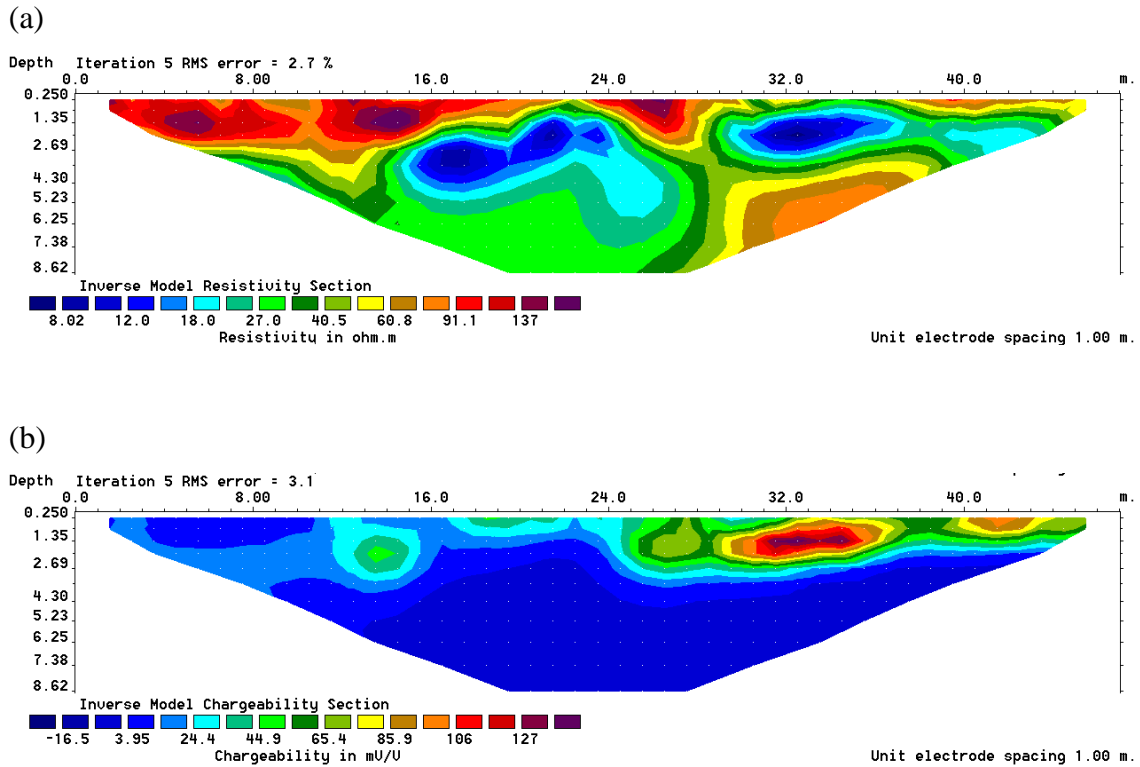
sustituciones por parte de algún otro elemento, como Cd, Mn o Fe, hecho ya observado con anterioridad (Birch, W.D., 1986).

El plomo, tal como se detalla en la tabla 4.4.2., se encuentra principalmente en forma de plumbojarosita, anglesita y cerusita. Todas estas especies principalmente son sulfatos de alteración de la galena que había inicialmente en la mineralización (Hudson-Edwards, K.A., et al., 1998).

#### ***4.4.3.2. Aplicación de la tomografía eléctrica en los sedimentos de la rambla de Las Matildes***

En la figura 4.4.13. se muestran las pseudosecciones obtenidas con electrodos a 1 m. de separación en la parte central de la rambla de Las Matildes (otra rambla del distrito minero, pero que en este caso no vierte hacia el Mar Menor, sino hacia el Mar Mediterráneo y donde existía una fundición de hierro). La imagen superior detalla el perfil obtenido de la medida de resistividad y la imagen inferior es el obtenido a partir de los datos de polarización inducida. La parte superior nos permite apreciar una bajísima resistividad, probablemente debida a una gran acumulación de metales. El gráfico inferior (figura 4.4.13.b) permite identificar en los niveles superiores de la parte derecha del perfil unos materiales de mucha mas carga, correspondientes a la parte donde se ubicó durante unas décadas una fundición que generaba gran cantidad de escorias férricas que aún hoy en día son visualmente identificables en superficie. Dichos materiales son los que presentan una mayor polarizabilidad. En la zona de la izquierda, encontramos una zona con una resistividad muy baja, también probablemente de residuos mineros pero que en este caso no deberían tener Fe, sino que tendrían otros metales, como Zn y Pb que son bastante menos polarizables que el Fe. En el caso concreto de la rambla de Las Matildes la tomografía eléctrica en ambas versiones (resistividad + polarización inducida) nos permite distinguir diferentes tipos de contaminación de los sedimentos del cauce.



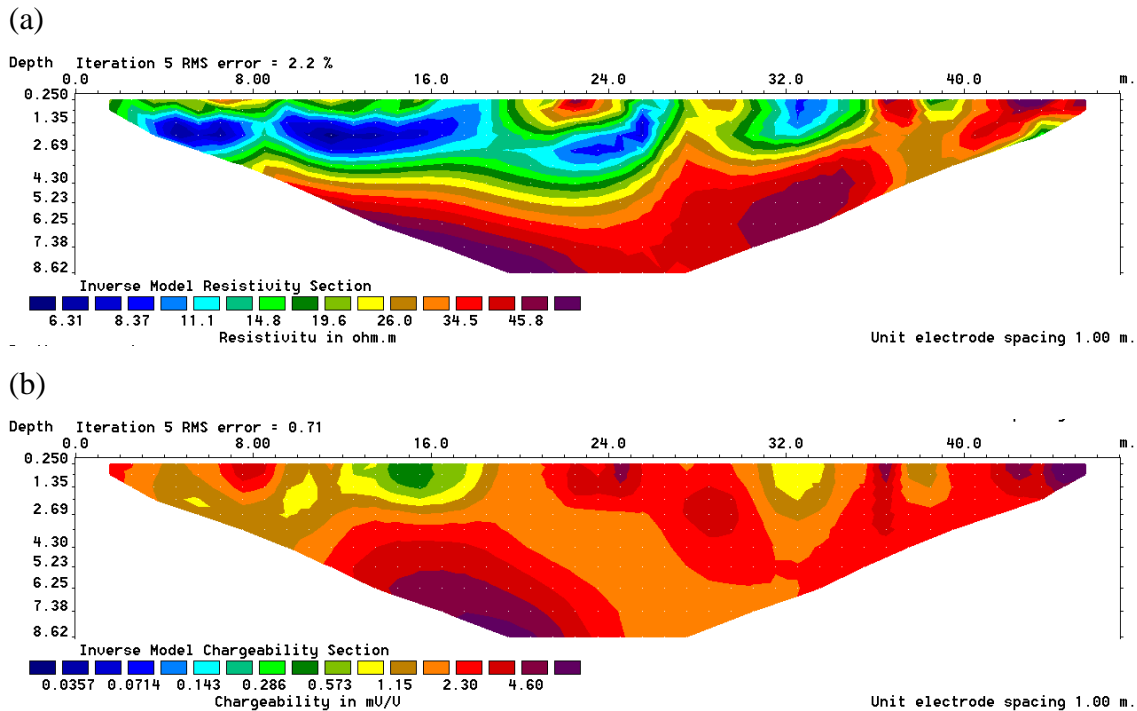


**Figura 4.4.13.** Perfil de tomografía eléctrica tomado en la Rambla de Matildes al lado de la fundición. El perfil (a) resistividad eléctrica, el perfil (b) polarización inducida.

En la figura 4.4.14., correspondiente al segundo perfil de tomografía eléctrica realizado en la Rambla de las Matildes, aguas abajo respecto al primero, el perfil de resistividad eléctrica nos muestra que la parte con menor resistividad está más superficial que en el perfil anterior. También hay que observar que el mayor valor de esta imagen es de 45 Ohm·m que en la figura del perfil de al lado de la fundición está bastante extendida como aquí y lo que no encontramos es la zona con resistividades muy altas sobre las zonas muy conductivas como observamos al lado de la fundición. Esto puede ser debido a que al lado de la fundición hay varias balsas y acumulaciones de residuos y probablemente en los últimos tiempos hubo movimiento de tierras.

Si comparamos la imagen de resistividad eléctrica con la obtenida por polarización inducida continuamos viendo los residuos que había en el gráfico de resistividad de la parte superior mientras que en el de polarización inducida no observamos grandes cargabilidades como en el anterior. Esto nos indica que en este caso los residuos no tienen altos contenidos de especies ricas en Fe que son altamente cargables. Probablemente en este caso no tengamos los residuos de óxidos de hierro que

sólo se concentraron al lado de la fundición o quizás al ser arrastrados por la Rambla estos estén fuera de la zona cubierta por el perfil.



**Figura 4.4.14.** Perfil de tomografía eléctrica tomado en la Rambla de Matildes zona por debajo de la fundición. El perfil (a) resistividad eléctrica, el perfil (b) polarización inducida.

#### 4.4.4. Conclusiones

El uso de las técnicas de tomografía eléctrica en el estudio de los sedimentos de las ramblas mineras de El Beal y Las Matildes ha permitido distinguir la extensión en profundidad de los depósitos de sedimentos mineros. Gracias a la combinación de la técnica con datos geoquímicos obtenidos por fluorescencia de rayos X, podemos identificar y estimar el volumen de sedimentos existentes en el cauce producto de la actividad minera en la región.

En la llanura aluvial de la rambla de El Beal hay 160 cm de sedimentos de claro origen minero-metalúrgico, marcados por el cambio abrupto del contenido en materiales ferruginosos, que coinciden con cambios en las propiedades eléctricas del suelo. Igualmente los contenidos en plomo nos sugieren cambios en la estrategia de gestión de los residuos en el siglo pasado en esos 160 cm de sedimentos mineros. Existe un cierto grado de relación entre el contenido en metales y la resistividad.

En la rambla de Las Matildes la tomografía eléctrica nos permite identificar no solamente el alcance de la sedimentación minera sino también la tipología de los materiales residuales vertidos al cauce. La aplicación de técnica de polarización inducida distingue entre los residuos finos procedentes de las plantas de procesamiento del mineral y aquellos vertidos procedentes de la industria de fundición minero-metalúrgica presente en la zona.

Tal como se ha observado en el presente trabajo, la aplicación de técnicas geofísicas al estudio del impacto producido por el vertido de residuos mineros, - aspecto ampliable a otros estudios medioambientales -, es un tema de interés, que merece ser explorado en más detalle, en diferentes modalidades de aplicación, adaptables a exploración previa, identificación de niveles de afectación y corroboración de hipótesis por técnicas complementarias.

#### 4.4.5. Referencias

Archie, G.E., 1942. The electrical resistivity log as an aid in determining some reservoir characteristics. *Petroleum Transactions American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers* 146:54–62.

Birch, W.D. 1986. Zinc-manganese carbonates from Broken Hill, New South Wales. *Mineralogical Magazine*, 50, 49-53.

Brookins, D.G. 1987. Eh-pH diagrams for geochemistry. Springer verlag. 176 pp.

Carmichael, R.S., 1982. Handbook of physical properties of rocks. Volume I. CRC Press. 404 pp.

Garcia, C. 2004. Impacto y riesgo ambiental de los residuos minero-metalúrgicos de la Sierra de Cartagena-La Unión (Murcia-España). Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Cartagena. 424 pp.

Hudson-Edwards, K.A., Macklin, M.G., Curtis, C.D., Vaughan, D.J. Chemical Remobilization of contaminant metals within floodplain sediments in an incising river system: implications for dating and chemostratigraphy. *Earth Surface Processes and Landforms*, 23, 671-684.

Kearey, P., Brooks, M., Hill, I. 2002. An Introduction to Geophysical Exploration. Blackwell Publishing. 262 pp.

Lowrie, W. 2007. Fundamentals of Geophysics. Cambridge University Press. 381 pp.

Martínez Pagán, P. 2006. Aplicación de diferentes técnicas no destructivas de prospección geofísica a problemas relacionados con contaminación ambiental producida por diferentes actividades antrópicas en la Región de Murcia. Tesis doctoral. Universidad Politécnica de Cartagena. 476 pp.

Vaughan, D.J., Ed., 2006. Sulfide Mineralogy and geochemistry. Reviews in Mineralogy & Geochemistry. Mineralogical society of America. 714 pp.



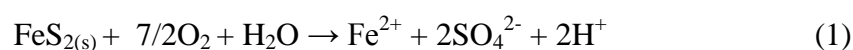
## 4.5. Influencia potencial de microorganismos en la removilización de metales en la zona no saturada

### 4.5.1. Introducción

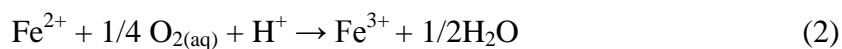
El papel desempeñado por organismos bacterianos en áreas mineras ha sido estudiado en forma creciente durante la última década (Koch, D. and Schippers, A., 2006; Schippers, A. et al., 2007; Toner, B. et al., 2005). Las investigaciones permiten apreciar un papel relevante, - en el transporte y movilidad en medio poroso-, de micrororganismos y coloides en algunas de las zonas estudiadas, mientras otros estudios se limitan a la determinación de las comunidades microbiológicas resistentes en ambientes extremos tales como son las áreas de minería abandonada. Aparte de las elevadas concentraciones de metales tóxicos, la presencia de minerales sulfurados en contacto con el agua intersticial puede originar condiciones de elevada acidez, alcanzando valores extremadamente bajos de pH=2 o inferiores.

Esta acidez extrema puede proceder por el efecto combinado de reacciones de oxidación de los sulfuros, en presencia de agua o aire, y mecanismos de catálisis por microorganismos tales como *Thiobacillus ferrooxidans*. La acidez de las aguas también causa la solubilización de diversos metales, que pueden estar presentes en concentraciones muy por encima de la admisible en los cuerpos de agua y concentrarse de inmediato en los sedimentos o asimilables por organismos (Nieto, J.M., et al., 2007).

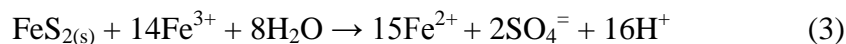
Los sulfuros son minerales muy insolubles en condiciones reductoras. En la naturaleza permanecen estables en el subsuelo en condiciones anóxicas y sólo una pequeña parte de estos depósitos aflora en la superficie. Cuando se ponen en contacto con la atmósfera, se produce la oxidación de estos minerales, generándose aniones sulfato. La reacción general (Nordstrom & Alpers, 1999) que controla este proceso, tomando como ejemplo el mineral sulfurado más importante (pirita, FeS<sub>2</sub>), es la siguiente:



En presencia de oxígeno, el hierro ferroso sufre la reacción:



El hierro férrico que se produce puede oxidar nueva pirita (reacción 3) o precipitar como hidróxido férrico (reacción 4).



Estas reacciones generan acidez y liberan grandes cantidades de sulfatos, hierro y otros metales minoritarios y traza contenidos en la estructura cristalina de los sulfuros (As, Cd, Co, Cu, Pb, Zn, etc.) hacia el medio acuoso. Este lixiviado reacciona con las rocas del entorno produciendo la hidrólisis de otros minerales y haciendo que se disuelvan otros elementos mayoritarios como Al, Ca, Mg, Mn, Na y Si, entre otros.

En un medio abiótico, la cinética de las reacciones anteriores es muy lenta, sobre todo de la reacción 2 que es la que controla la velocidad de todo el proceso, pero se acelera enormemente en presencia de bacterias acidófilas que catalizan las reacciones. Mientras la acidez producida sea poco intensa en relación a la capacidad neutralizante del medio, estas bacterias no pueden desarrollarse y la producción de lixiviados ácidos no es muy elevada. Sin embargo, una mayor acidez, puede producir un espectacular incremento de la población bacteriana que cataliza estos procesos, lo que ocasiona que cada vez se produzca una mayor acidez, con mecanismos de retroalimentación del proceso.

Uno de los procesos catalizados por bacterias que ha atraído la atención de los investigadores en la última década es la oxidación del Mn(II) en suelos, sedimentos y zona no saturada (Tebo, B.M. et al., 2005). Los microorganismos participantes en los procesos de oxidación de Mn(II) tienen un papel activo no sólo en el ciclo biogeoquímico del manganeso sino que también influyen notablemente en los ciclos biogeoquímicos de hierro, nitrógeno, carbono, azufre e incluso otros metales traza. Actualmente hay un gran interés en comprender la dinámica de estos ciclos y definir la importancia de las bacterias oxidantes de Mn (II) en ambientes geoquímicos actuales, así como en los antiguos. La asociación de la oxidación de Mn (II) a funciones celulares, aspecto que aún no se halla completamente resuelto, parece clara por una amplia presencia de biomineralizaciones de manganeso, en ambientes muy diversos.

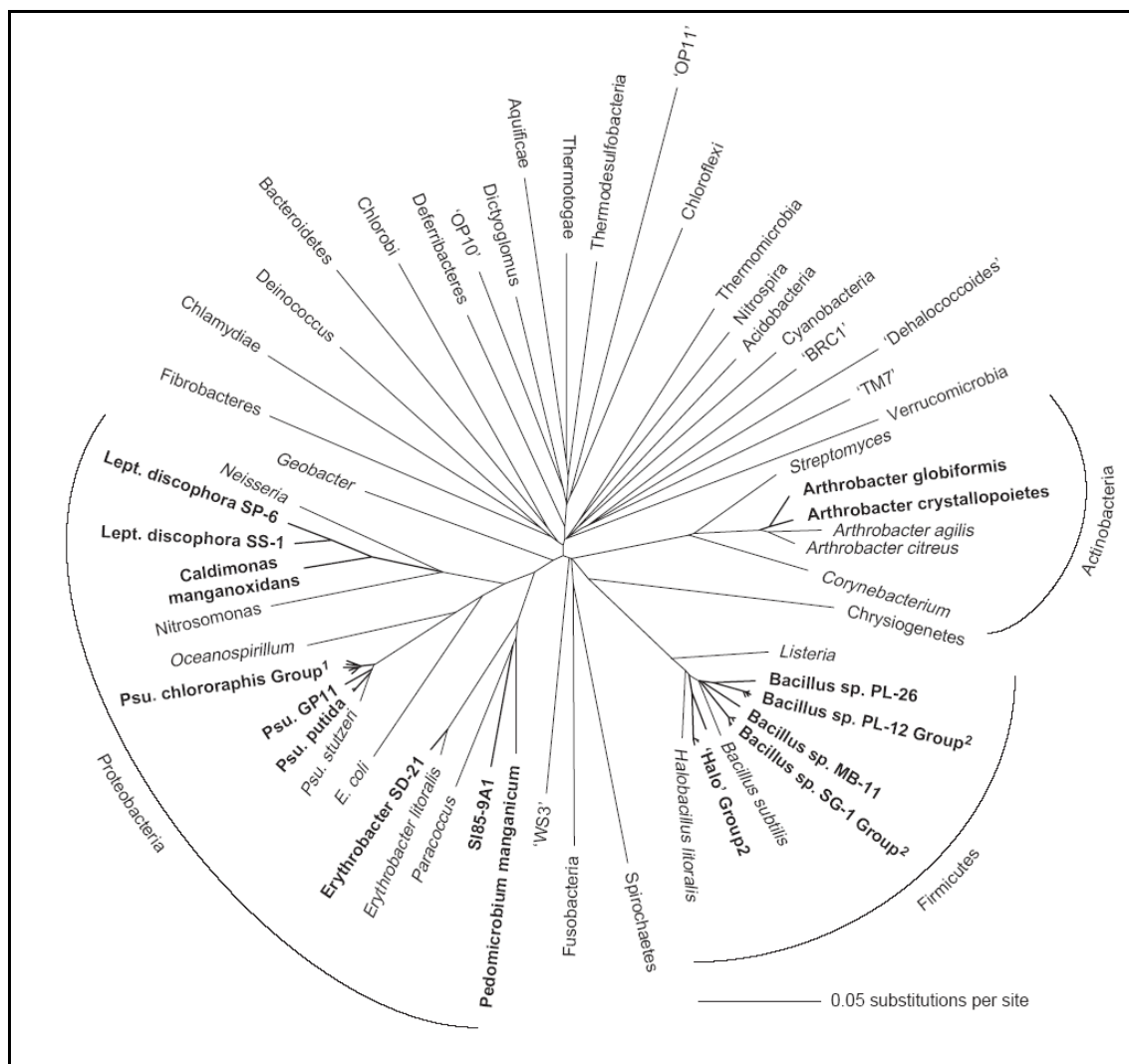


Esta reacción biogeoquímica ha llamado mucho la atención en los últimos años debido a que los minerales de óxidos de Mn (III, IV) son abundantes tanto en ambientes terrestres como en marinos. Este proceso sirve como fuente o sumidero para el Mn biodisponible, y estos óxidos de Mn afectan a una variedad de procesos biológicos, incluyendo la fotosíntesis y fijación de carbono. Estudios estructurales recientes han demostrado que los óxidos biogénicos de Mn son materiales criptocristalinos y nanoparticulados que representan la fase más reactiva de Mn en el ambiente (Bargar, J.R. et al, 2005, Villalobos, M., et al. 2003). Los óxidos de Mn participan en varias reacciones redox, controlando la distribución de otros elementos contaminantes y traza, y siendo utilizados en último lugar como aceptores de electrones para la respiración bacteriana.

Las bacterias oxidantes de Mn (II) se encuentran de forma ubicua en la naturaleza. Aisladas casi virtualmente en cualquier muestra ambiental, son las más importantes cuando hay un suministro adecuado de Mn(II) reducido, como en zonas de transición óxica-anóxica o en ambientes hidrotermales. A modo de ejemplo, en los ambientes en los cuales se produce un ciclo rápido de oxidación-reducción de Mn, donde las reacciones Mn (II) a Mn (III, IV) y viceversa se producen rápidamente, se genera el crecimiento de un sólido discreto o un nuevo reactante. Estos ambientes incluyen suelos y sedimentos, donde se forman nuevos óxidos de Mn que pueden reaccionar rápidamente con otras sustancias reducidas. Este ciclo redox rápido del Mn puede también influir en otros ciclos biogeoquímicos (Fe, S, C) sin dejar evidencia en los perfiles geoquímicos.

Las bacterias oxidantes de Mn han sido identificadas en un número creciente de líneas filogenéticas bacterianas, como las Firmicutas, Proteobacteria y Actinobacteria (Tebo, B.M. et al., 2004). Esta gran diversidad filogenética nos muestra la diversidad fisiológica de las bacterias oxidantes de Mn (II) tal como se muestra en la Figura 4.5.1.

A pesar de que la presencia de bacterias y su influencia sobre la movilización de metales en residuos mineros es un tema sobre el cual se han iniciado prometedoras investigaciones en los últimos años (Schippers, A. et al., 2008, Graupner, T. et al., 2007, Schippers, A., et al., 2007; Kock, D. & Schippers, A., 2006,), no se ha estudiado de forma intensa en zonas áridas o semiáridas (Diaby, N. et al., 2007). El objetivo principal del estudio emprendido consiste en la investigación preliminar de la diversidad bacteriana presente en las muestras de sedimentos mineros de la zona de la llanura aluvial de la Rambla del Beal y su variación, si existente, en profundidad.



**Figura 4.5.1.** Gráfico representativo del filograma de las principales bacterias oxidantes de Mn (II). Los nombres en negrita son aquellos cuya secuencia bacteriana aparece en el “Ribosomal Database Project” (RDP; <http://rdp.cme.msu.edu>). La similitud de las secuencias sólo es una estimación de las relaciones evolutivas y se expresa aquí como la distancia entre 2 puntos de una rama; las secuencias que aparecen unas al lado de la otra no son necesariamente muy cercanas. Los filum en paréntesis son considerados taxones de incierta filiación y que tienen pocos miembros cultivados. Abreviaciones: Lept, Leptothrix; Psu, Pseudomonas. (Extraído de Tebo, B.M. et al., 2005)

## 4.5.2. Materiales y métodos

### 4.5.2.1. Muestreo

Las muestras se recogieron en la parte inferior de la rambla del Beal (Coordenadas UTM: 692466, 4170377) en la misma zona donde se realizaron los sondeos iniciales y también los perfiles de geofísica, aunque sin una correspondencia

exacta con los mismos. Las muestras se recogieron en enero de 2008. Las muestras fueron obtenidas mediante el uso de una sonda Eijkelkamp (“hand auger”) con cilindro terminal de 8 cm de diámetro. Se recogieron 42 muestras hasta una profundidad máxima de 2,72 metros. Las muestras se guardaron en bolsas zip-lock y se mantuvieron a 4°C en nevera para su transporte. Las muestras fueron divididas en dos submuestras. Una de ellas, destinada a la determinación de parámetros físico-químicos, se almacenó en cámara frigorífica a 4 °C. La otra submuestra, destinada a hacer análisis microbiológicos se guardó en un congelador a una temperatura de -20°C.

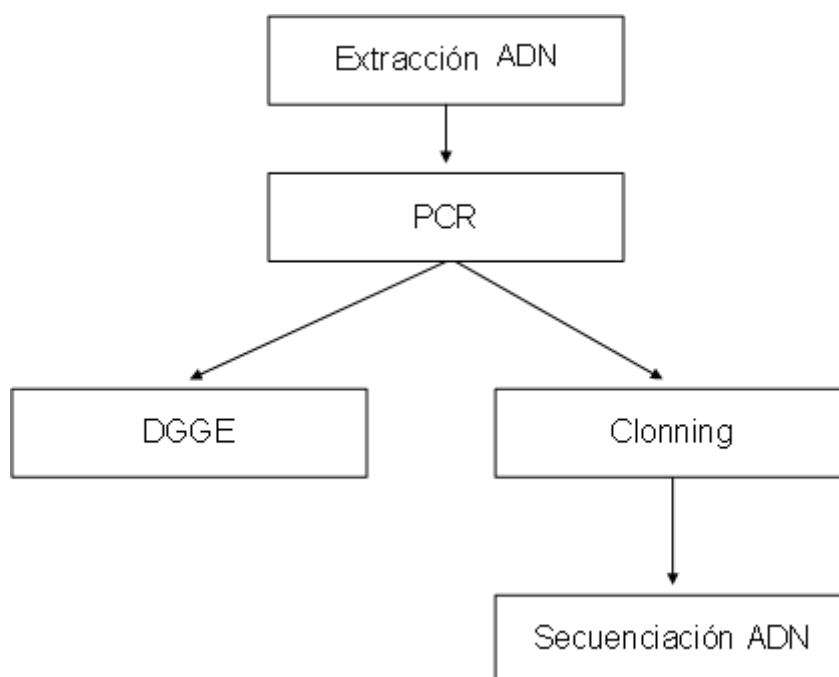
#### ***4.5.2.2. Parámetros físico-químicos***

La medida de pH y la conductividad se realizó mediante el procedimiento establecido en NRCS, 2004. De cada muestra se utilizaron 5 g para hacer el análisis de los elementos totales mediante fluorescencia de rayos X, siguiendo los mismos protocolos que para el resto de muestras sólidas. Una cantidad aproximada de 1 g de muestra se utilizó para el análisis mineralógico mediante difracción de rayos X.

#### ***4.5.2.3. Análisis microbiológicos y de biología molecular***

Los resultados de contenidos elementales por XRF y la identificación de fases mineralógicas por XRD fueron utilizados para seleccionar las muestras a realizar los análisis microbiológicos. Inicialmente se seleccionaron 14 de las 42 muestras.

Los análisis microbiológicos se realizaron en el Instituto de Ciencias del Mar perteneciente también al CSIC, con la ayuda técnica de personal del Centro. El diseño experimental que se utilizó para los análisis microbiológicos se puede ver en el siguiente esquema (Figura 4.5.2.). Debido a la dificultad de hacer cultivos con muestras procedentes de estos ambientes extremos, empleando métodos de microbiología clásica, se plantearon métodos de biología molecular para identificar la diversidad bacteriana y las especies presentes en las diferentes muestras. Cada procedimiento es explicado de forma mas detallada en los apartados específicos.



**Figura 4.5.2.** Esquema metodológico del trabajo experimental en los análisis geomicrobiológicos. (PCR – Polymerase chain reaction; DGGE - Denaturing Gradient Gel Electrophoresis; ADN- Ácido Desoxiribonucleico )

#### *a. Extracción ADN*

La extracción de ADN se realizó mediante la utilización de un conjunto de materiales reactivos (conocido como “kit” en el argot experimental) preparados para esta finalidad, suministrado por la empresa Mo Bio Laboratories, Inc. (USA). El modelo fue el Ultra Clean Soil DNA Isolation Kit (Catalog # 12800-50) y se siguieron las especificaciones y el protocolo proporcionados por el fabricante, añadiendo un paso previo especialmente indicado para la extracción de ácidos nucleicos en suelos procedentes de zona de minería metálica intensiva. Este paso previo se realizó siguiendo el protocolo establecido por Demergasso, C. et al., 2008, para estudios de diversidad bacteriana en ambientes extremófilos.

Inicialmente, se utilizó 1 g de muestra de suelo a la cual se le practicaron una serie de incubaciones con distintas soluciones proporcionadas por el kit. Este proceso incluye la dispersión de las partículas del suelo, disolución de los ácidos húmicos, una posterior lisis celular (mecánica y enzimática) y eliminación de inhibidores de la reacción de PCR (Polymerase Chain Reaction). Los fragmentos de células, suelos y

ácidos húmicos forman un precipitado en el fondo mientras que el ADN está en el sobrenadante junto con otras proteínas hidrofóbicas. Es importante eliminar las proteínas contaminantes que puedan reducir la pureza del ADN e inhiban su replicación y para ello se utilizó una segunda solución precipitante de proteínas. Se descarta este precipitado donde se eliminan también residuos de ácidos húmicos y otros fragmentos celulares.

Al sobrenadante restante se le añade una solución salina que se une con el ADN y se transfiere a unas columnas con membrana de sílice. Tras varios pasos de lavado con diferentes soluciones y pasos de centrifugación, el ADN queda retenido en la membrana de sílice del filtro mientras casi todos los contaminantes pasan a través de la membrana del filtro. En el último lavado se usa una solución con etanol para limpiar el ADN que está unido a la membrana de sílice del filtro. Esta solución elimina los residuos de sales, ácidos húmicos y otros contaminantes mientras permiten que el ADN esté todavía unido a la membrana de sílice. En todos estos pasos de lavado hay que descartar el flujo que pasa a través del filtro. Este flujo es simplemente residuo conteniendo la solución de etanol y contaminantes que no se unen con la membrana de sílice del filtro.

Finalmente, se coloca la columna en un tubo nuevo y limpio evitando las trazas de etanol. Se añade la solución eluyente tratando de empapar bien la membrana para que solubilice el ADN y tras un paso de centrifugación se recoge en solución acuosa en el tubo limpio. El ADN obtenido se conserva a  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  para su posterior análisis.

### ***b. Reacción en cadena de la polimerasa (PCR)***

La reacción en cadena de la polimerasa, conocida como PCR por sus siglas en inglés (Polymerase Chain Reaction), es una técnica de biología molecular desarrollada a mediados de los años 80 del siglo pasado, cuyo objetivo es obtener un gran número de copias de un fragmento de ADN particular, partiendo de un mínimo; en teoría basta partir de una única copia de ese fragmento original, también conocido como “molde”.

Esta técnica sirve para amplificar un fragmento de ADN; su utilidad es que tras la amplificación resulta mucho más fácil identificar con una muy alta probabilidad virus o bacterias causantes de una enfermedad, identificar personas en actividades forensicas o hacer investigación científica (por ejemplo, resistencia bacteriana a agentes medioambientales extremos) sobre el ADN amplificado. Estos usos derivados de la amplificación han hecho que se convierta en una técnica muy extendida.

La técnica se fundamenta en la propiedad natural de las ADN polimerasas para replicar hebras de ADN, para lo cual emplea ciclos de altas y bajas temperaturas alternadas para separar las hebras de ADN recién formadas entre sí tras cada fase de replicación y, a continuación, dejar que vuelvan a unirse a polimerasas para que vuelvan a duplicarlas. Su nombre deriva de uno de sus componentes clave, una enzima polimerasa que se utiliza para amplificar una pieza de ADN para su replicación enzimática in vitro. El ADN utilizado en la PCR es utilizado como modelo para replicación. Este proceso consiste en una reacción en cadena en la cual el ADN modelo es exponencialmente amplificado. Con la PCR es posible amplificar una o varias copias de un trozo de ADN varios órdenes de magnitud, generando millones de copias de un fragmento de ADN.

La PCR puede ser modificada para obtener la cantidad necesaria de ADN para diferentes procesos de biología molecular. La reacción es muy sencilla, necesita cantidades de ADN muy pequeñas y sólo se precisa un tubo de ensayo, algunos reactivos, una fuente de calor y unas pequeñas cadenas de nucleótidos que actúan como cebadores.

El proceso de PCR por lo general consiste en una serie de 20 a 35 cambios repetidos de temperatura llamados ciclos; cada ciclo suele consistir en 2-3 pasos a diferentes temperaturas. La PCR común se realiza con ciclos que tienen tres pasos de temperatura. Los pasos de ciclos a menudo están precedidos por un choque térmico (llamado "hold") a alta temperatura ( $> 90$  °C), y seguido por otro hold al final del proceso para la extensión de producto final o el breve almacenaje.

De modo algo más esquemático, la reacción comprende las siguientes fases:

1. Desnaturalización: la molécula de ADN que va a copiarse se calienta para que se desnaturalice y se separe las dos hebras.
2. Polimerización: cada una de las hebras es copiada por la ADN-polimerasa. (Se utiliza normalmente la ADN-polimerasa de una bacteria que vive en aguas termales, *Thermus aquaticus*, así la enzima puede trabajar a altas temperaturas).
3. Extensión: las cadenas recién formadas son separadas de nuevo por el calor y comienza otro nuevo ciclo de copias. Estos ciclos se repiten hasta que se obtiene el número de copias deseado.

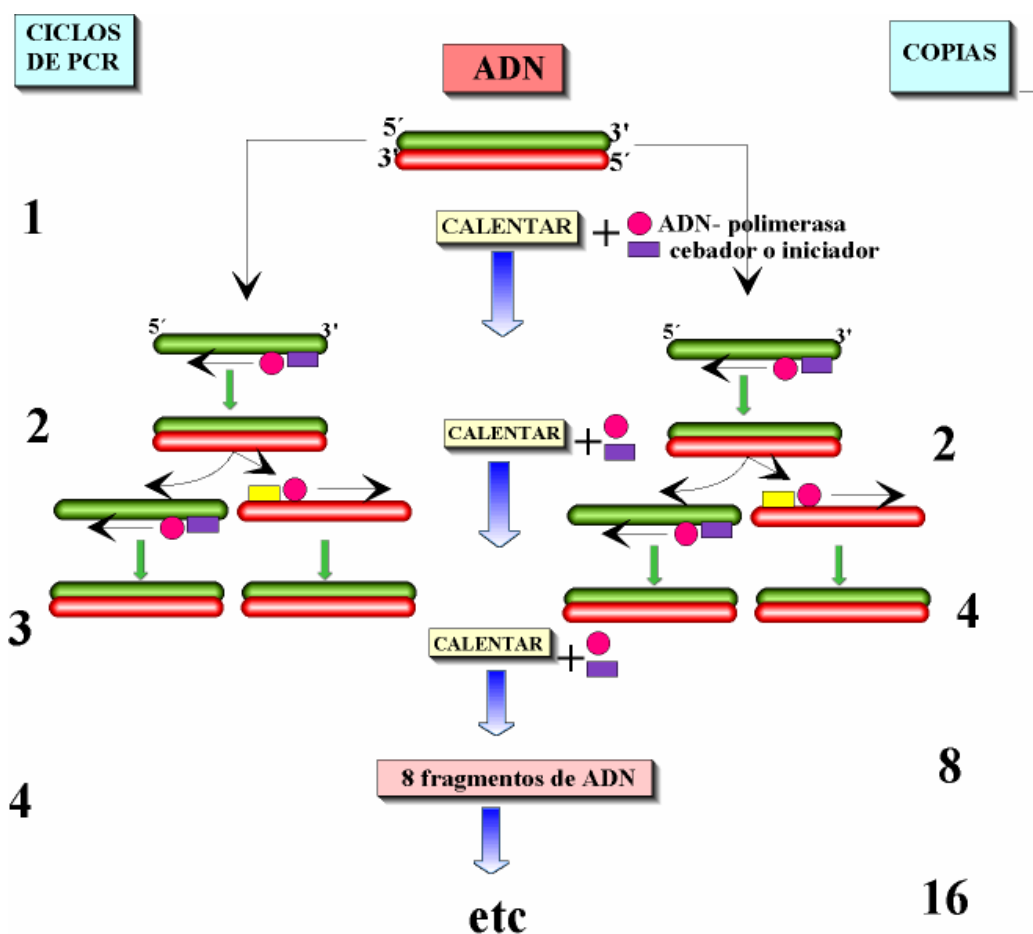


Figura 4.5.3. Esquema de los diferentes pasos de la PCR.

En el protocolo seguido para realizar la PCR se utilizó la *Taq* DNA polimerasa de la marca comercial Invitrogen (Ref: 18038-042), que viene acompañada de cloruro de magnesio (cofactor de la enzima) y un tampón de PCR (PCR- buffer) necesario para la reacción. Las concentraciones finales de reactivos en la reacción de 50  $\mu$ l totales de PCR fueron: 0.2 mM de cada uno de los desoxinucleósidos trifosfatados (dATP, dCTP, dGTP, dTTP), 0.5  $\mu$ M, 1.5 mM de  $MgCl_2$ , 1 x de PCR-buffer y 1.25 unidades de *Taq* DNA polimerasa. A la reacción se le añadió sérum de albúmina bovina (BSA) a una concentración final de 0.3  $\mu$ g/ml para aumentar el rendimiento, y finalmente 5  $\mu$ l del ADN patrón, completando el volumen total de reacción con agua milliQ.

Se usaron cebadores universales específicos para bacterias: el 358F (5'-CCT ACG GGA GGC AGC AG-3') y el 907RM (5'-CCG TCA ATT CMT TTG AGT TT-3'), amplificando un fragmento de 550 pares de bases del gen bacteriano 16S rADN. La PCR se corrió en un termociclador de la marca Techne usando el siguiente programa:

		94 °C	5 min	
10 x		94°C	1 min	
		65°C	1 min	- 1°C / ciclo
		72°C	3 min	
20 x		94°C	1 min	
		55°C	1 min	
		72°C	3 min	
		72°C	10 min	
		4°C	∞	

El producto de PCR fue verificado mediante test de una alícuota de 4 µl del mismo en un gel de electroforesis de agarosa al 1% (en tampón TBE 0,5x) a 120 V durante 20 min. El tamaño del fragmento y la cantidad de producto obtenido en cada una de las PCRs se pudo verificar ya que junto con las muestras se chequeó un marcador de tamaño y concentración de ADN (Low DNA Mass Ladder, Invitrogen). Se adquirió una imagen fotográfica del gel con el equipo de captura de imagen Chemidoc (Biorad). La concentración de las muestras de PCR se pudo calcular a partir de una recta patrón elaborada con el marcador utilizando el software Quantity-One del Chemidoc (Biorad).

Los productos de la PCR se guardan a -20 °C hasta que sean utilizados o a 4 °C si van a ser utilizados inmediatamente.

### *c. Electroforesis en gel con gradiente de desnaturalización (DGGE)*

Esta es una técnica de huella, rastreo o trazado molecular usada en la biología y la química. Consiste en la separación de cadenas de ADN de doble cadena dependiendo de su punto de desnaturalización, definiendo esta como la separación de cadenas complementarias de ADN.

Esta técnica se basa en el hecho de que un fragmento de ADN de doble cadena puede ser desnaturalizado por medios físicos (temperatura) o químicos (agentes desnaturalizantes como la urea). El punto de desnaturalización del fragmento variará en función de la secuencia de nucleótidos que lo forman, y por la posición de estos, ya que suele aumentar con altos contenidos de Guanina (G) y Citosina (C), aumentando la probabilidad en el incremento de secuencias que llevan consecutivamente G y C. Hay



secuencias ricas en GC que tienen con sus secuencias de bases complementarias apareamientos más espontáneos, ya que en estos casos, tienen energía de Gibbs más negativa y por tanto aumenta la temperatura mínima de desnaturalización de la secuencia de ADN. Cuando un fragmento de ADN de un determinado tamaño y secuencia se encuentre en las condiciones que producen su desnaturalización la migración de las cadenas en una electroforesis en gel se detiene o es considerablemente más lenta.

Debido a ello se utiliza un gradiente de desnaturalización en un gel de electroforesis con rangos en los cuales sea posible tener estados de ADN de cadena iniciales y estados de cadenas desnaturalizadas en algún punto de la migración para un fragmento de un tamaño y una secuencia específica. Se utilizan dos métodos para crear este gradiente desnaturalizante en un gel: a) por incremento de las concentraciones de sustancias desnaturalizantes dependiendo de la distancia recorrida en el gel, o b) por incremento de la temperatura a través del tiempo en que los fragmentos van migrando a través del gel. Los fragmentos de ADN de cadena doble migran mejor en el gel de acrilamida, mientras que las moléculas de ADN desnaturalizado son efectivamente más grandes y disminuyen o paran su desplazamiento en el gel. De esta forma, los fragmentos de ADN de diferentes secuencias pueden ser separados en un gel de acrilamida.

#### ***d. Librerías genéticas***

Para realizar las librerías genéticas se deben seguir 2 pasos: a) en primer lugar, el clonaje de las diferentes especies presentes en la muestra y b) la secuenciación e identificación de éstas. El protocolo que se siguió fue el especificado por Massana, R. & Balague, V., 2007, idéntico a los utilizados para el estudio de microbiología molecular marina en el laboratorio del Instituto de Ciencias del Mar – CSIC.

Idealmente, el producto de PCR para clonar el gen bacteriano 16 S rADN en su totalidad se obtiene usando como cebadores los primers 27F y 1492R (Ferrera et al, 2004) que resultarían en un fragmento de unos 1600 pares de bases aproximadamente. En nuestro caso no fue posible obtener PCR positivas usando estos cebadores dada la complejidad para amplificar todo el fragmento (partiendo de una muestra con algún tipo de dificultad intrínseca añadida, cuanto más largo sea el fragmento, más difícil será su amplificación). Es por eso que recurrimos a la amplificación de un fragmento interno

del gen más pequeño (550 pares de bases) que al menos asegure una secuencia de tamaño aceptable para la posterior comparación de las secuencias en las bases de datos.

Obtener 50 µl o 100 µl de producto de PCR con *Taq* DNA polimerasa y los primers específicos de clonaje, tal y como se ha detallado en el apartado de la PCR.

Debido a un bajo rendimiento en las PCR se combinaron 3 reacciones de PCR de la misma muestra. Todo el producto se purificó siguiendo el protocolo proporcionado, con un kit comercial específico de purificación de PCR (PCR purification kit, de Qiagen), con el fin de eliminar los excedentes de reactivos utilizados en la reacción de PCR y trabajar únicamente con los fragmentos de ADN amplificados y a su vez concentrados.

Si el producto de PCR ha sido purificado, se recomienda añadir una etapa de 3'-A postamplificación para garantizar la ligación a los extremos romos 5'-T del vector. Se procedió tal y como se detalla a continuación:

1. Mezclar : 45 µl de producto de PCR
  - 10 µl 5x PCR-buffer
  - 3 µl MgCl<sub>2</sub>
  - 1 µl de 10 mM dATP
  - 0.1 µl TaqDNA polimerasa (0.5 unidades)
2. Incubar a 72 °C durante 10 min (utilizar el termociclador).
3. Colocar en hielo y proceder inmediatamente con la reacción de clonaje.

Posteriormente se utilizó el kit de clonaje TOPO TA Catalogo #4500-01 (vector pCR2.1-TOPO almacenado a -20 °C; las células competentes químicamente TOP 10 almacenadas a -80 °C) con las indicaciones del fabricante.

#### Reacción de encadenado (ligación)

Esta reacción se realiza en tres pasos:

1. Mezcla (volumen final de 6 µl):
  - Producto de PCR 4 µl
  - Solución salina 1 µl
  - Vector TOPO 1 µl

2. Incubación durante 5 minutos a temperatura ambiente, tras agitación enérgica.
3. Parar el clonaje manteniendo la reacción en hielo e iniciar la transformación.

#### Transformación (Transformación por golpe químico)

Los pasos para la transformación son los siguientes:

1. Poner en hielo 1 vial de células One Shot para cada transformación.
2. Añadir 2 µl de reacción de clonaje a un vial de células competentes. Mezclar suavemente, no mezclar por pipeteo.
3. Incubar en hielo durante 30 min.
4. Dar un golpe de calor de las células durante 30 s a 42 °C sin agitar (usar un baño de agua).
5. Inmediatamente transferir los tubos a hielo.
6. Añadir 250 µl de medio SOC a temperatura ambiente.
7. Cerrar el tubo y agitarlo horizontalmente (200 rpm) a 37 °C durante 1 hora.
8. Dispersar 10-50 µl de cada transformación a placas previamente precalentadas y incubar por la noche a 37 °C (cubrir las placas con parafilm).

#### Preparación de placas de agar

Las placas de agar en medio LB se prepararon según el siguiente esquema:

- |             |   |
|-------------|---|
| 1. Medio LB | 5g bacto triptona                           |
|             | 2.5 g de extracto de levadura               |
|             | 5 g NaCl                                    |
|             | 7.5 g de agar                               |
|             | 500 ml de agua milliQ (15-20 placas aprox.) |
2. Colocar en autoclavedurante 50 minutos a 121 °C
  3. En el enfriamiento, alrededor de 55 °C, añadir kanamicina (concentración final 50 µg/ml)
  4. Añadir X-GAL (concentración final de 75 µg/ml).

5. Poner cerca de 25 ml de agar-LB por placa y dejar que solidifiquen. Invertirlas y almacenarlas a 4 °C en oscuridad (cubrir con parafilm). Equilibrar las placas a temperatura ambiente antes de sembrar y protegerlas de la luz.

#### Selección de clones positivos

Situar las colonias positivas blancas (contienen el inserto de interés) en placas de 96 pocillos. Las colonias que no han incorporado el inserto pueden sintetizar el enzima  $\beta$ -galactosidasa y pueden transformar el X-gal disponible en el medio transformándolo en un derivado de color azul, y se pueden descartar a simple vista.

Los pocillos contienen 200  $\mu$ l de medio LB (sin agar) con kanamicina (concentración final 50  $\mu$ g/ml) y con Glicerol al 7% como agente crioprotector. En el último pozo no se ubicará ninguna colonia, y se utilizará como control negativo de referencia. Las placas se incuban a 37 °C toda la noche. Al día siguiente la placa se congela a -80 °C para conservarla hasta su posterior análisis.



**Figura 4.5.4.** Placa de Petri con medio LB donde se pueden ver las colonias que han incorporado el inserto para ver las colonias que han incorporado el ARN<sub>r</sub> de las bacterias presentes en la muestra.

#### Verificación de clones positivos

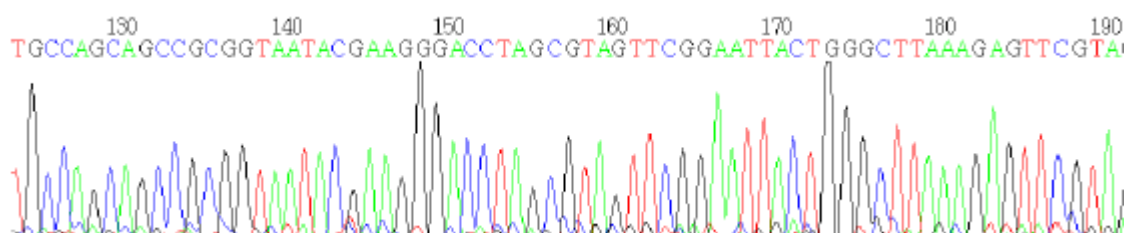
Se descongelan las placas multipozo y se realiza una PCR de 25  $\mu$ l tomando 1  $\mu$ l de cada clon como DNA modelo. Las condiciones de PCR serán idénticas (incluyendo cebadores y programa de PCR) a la PCR que se hizo para obtener el clonaje.

Aún teniendo colonias blancas positivas no siempre quiere decir que hayan incorporado eficazmente el inserto, por lo cual este segundo paso nos permite saber realmente de cuántos clones positivos disponemos. En nuestro caso, dada la dificultad intrínseca de la matriz de la muestra, se obtuvieron muy pocos positivos de cada librería.

### Secuenciación

Una vez chequeada una alícuota de 4  $\mu$ l de la PCR en un gel de agarosa, para aquellos clones que nos den un resultado positivo, se procede a purificar el resto de PCR siguiendo las indicaciones del *PCR purification kit* (Qiagen). La PCR purificada de todas las muestras positivas se envía junto con el cebador 358F para su secuenciación en el servicio de secuenciación de la empresa MACROGEN (Corea). Los resultados son enviados vía email en forma de cromatograma editable.

De cada clon secuenciado se obtiene una secuencia de nucleótidos (C,G,T y A) de los fragmentos del DNA ribosomal 16S que se replicaron de cada especie clonada. Un ejemplo se puede ver en la figura xx.



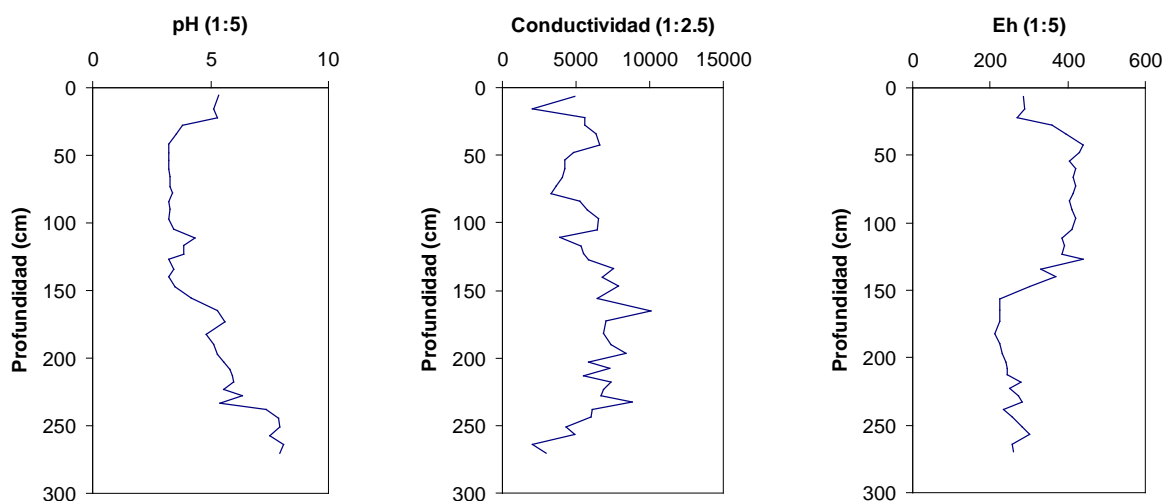
**Figura 4.5.5.** Ejemplo de un trozo de secuencia del clon 1 de la muestra Beal 5-1.

Después de todo ello, y con la ayuda del programa Bio Edit, se edita la secuencia, para que en caso que haya muchas bases desconocidas, se busquen realmente fragmentos sobre los cuales tenemos mucha seguridad. La comparación con otras secuencias, se hace via internet, mediante el programa BLAST, que es de acceso abierto y en el cual investigadores de todo el mundo depositan secuencias de especies microbianas, previamente secuenciadas. Con semejanzas por encima del 97 %, podemos considerar que nuestra secuencia tiene una semejanza a la secuencia de la base de datos a nivel de especie.

### 4.5.3. Resultados

#### 4.5.3.1. Parámetros físico-químicos

En la figura 4.5.6. se visualizan las gráficas de la variación de los valores de pH, conductividad y potencial redox (Eh) en profundidad.



**Figura 4.5.6.** Propiedades físico-químicas (pH, Conductividad eléctrica (en  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) y Eh (en mV)) de las muestras del sondeo discontinuo Beal-5 extraído en la parte de la llanura aluvial del Beal.

Los valores obtenidos son similares a los determinados en otros sondeos discontinuos extraídos anteriormente en la misma zona de muestreo. De forma general existe una relación inversa entre valores de pH y Eh. Los niveles superiores presentan unos valores de pH bajos hasta unos 2 metros de profundidad, a partir de la cual el pH asciende hasta valores neutros-básicos. La conductividad es mayor entre los 150 cm a 220 cm y a mayor profundidad desciende de forma abrupta.

En la figura 4.5.7. se presentan las distribuciones de los contenidos elementales de Pb, Zn, Cd, Mn, Fe, Si, S y Ca, obtenidos mediante espectroscopía XRF. Los mayores valores para el contenido en plomo se encuentran entre 50 y 220 cm de profundidad, con una distribución relativamente homogénea. En cuanto al zinc existe un aumento creciente entre 50 y 150 cm. Después de esa profundidad, y coincidiendo con el cambio del potencial redox, se produce un brusco incremento en el contenido de zinc, mantenido hasta unos 220 cm, profundidad a partir de la cual se obtienen los valores mas bajos de todo el perfil.

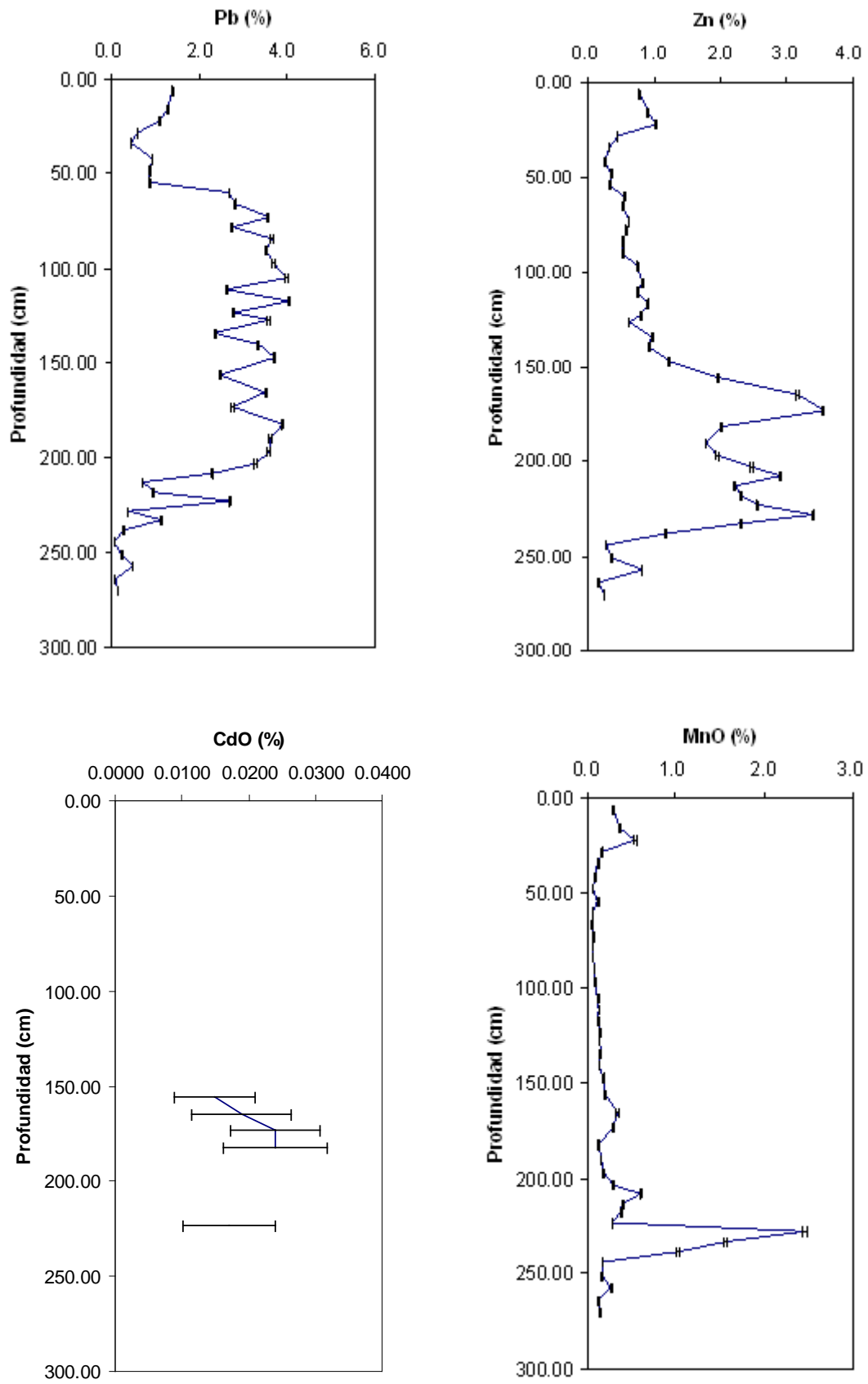


Figura 4.5.7. Perfiles elementales del sondeo Beal 5 extraído en la llanura aluvial del Beal

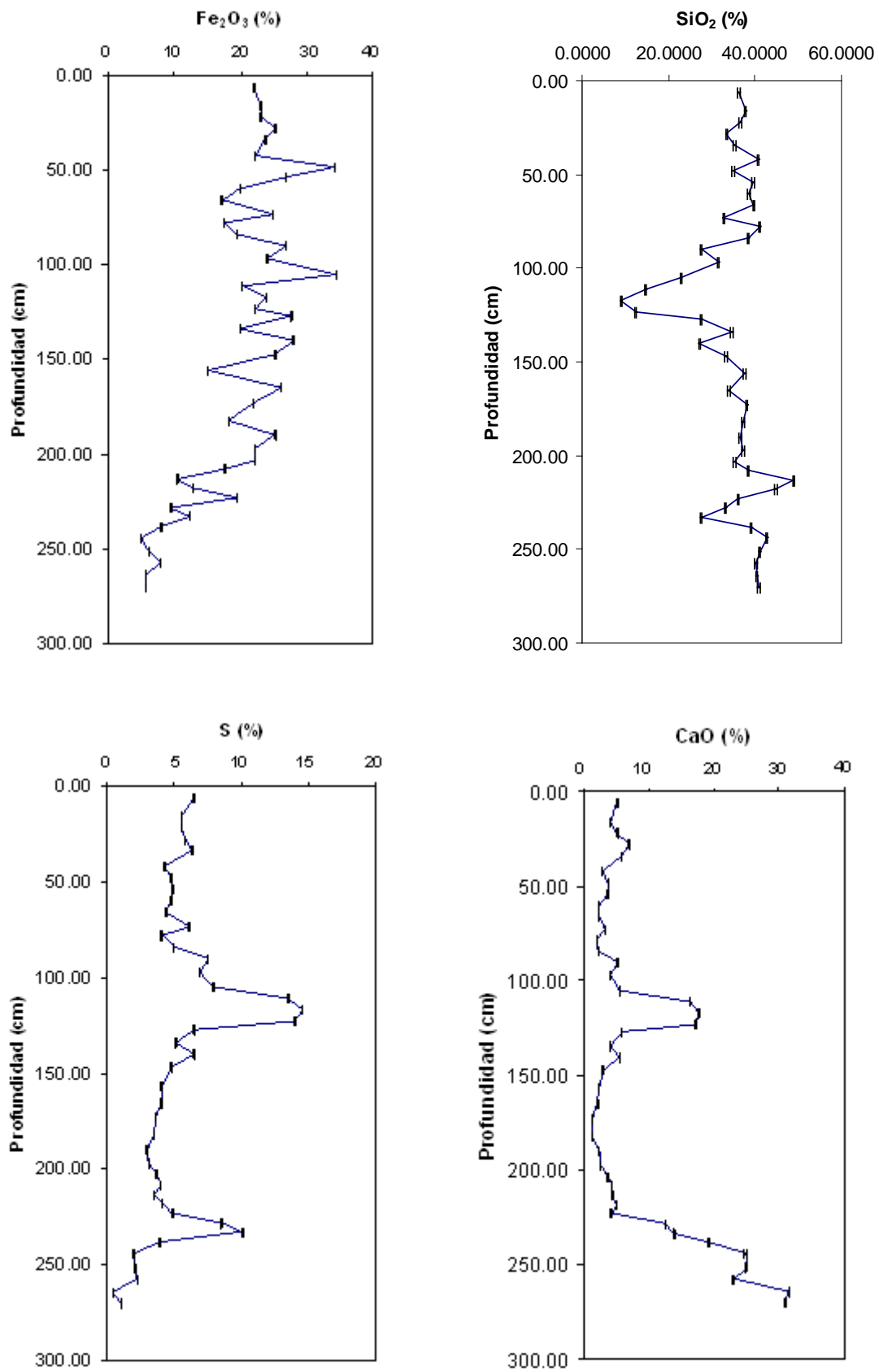


Figura 4.5.7. Perfiles elementales del sondeo Beal 5 extraído en la llanura aluvial del Beal



El cadmio sólo pudo ser determinado en unas cuantas muestras, en las que superaba el límite de detección, bastante elevado con la instrumentación de fluorescencia por dispersión de longitud de onda utilizada. En cualquier caso, los valores de cadmio más elevados coinciden con la distribución de zinc, en una correlación positiva con éste último elemento.

Los valores de manganeso muestran una concentración muy importante a los 230 cm, donde se llega a alcanzar un contenido de un 2.5 %. Tal como se ha comentado en los antecedentes la presencia de estas cantidades de manganeso puede estar relacionada o tener influencia con la presencia de asociaciones bacterianas de interés.

Los valores del contenido en hierro son muy elevados a lo largo del perfil, disminuyendo notablemente en la zona inferior. El perfil de la distribución de silicio es relativamente homogéneo, con una brusca disminución entre 120 a 150 cm, que coincide con un notorio aumento de azufre y calcio en la misma profundidad. Esta zona corresponde a un cambio conjunto de pH, Eh y conductividad. Análisis de difracción de las muestras de estos niveles (100-150 cm) revelan importante contenido de yeso, seguramente producto de procesos de precipitación, tal como ya ha sido indicado por Fajtl, J., et al, 2002, en estudios de los lixiviados de sedimentos de agua dulce y, de forma anterior, por los estudios de Karavaiko, G.I., 1985 relacionando aspectos microbiológicos (reducción microbiana de compuestos de sulfato a compuestos sulfurosos) con el efecto contrario producido por aireación debida a variaciones en el nivel freático, con la subsiguiente oxidación de sulfuros y los compuestos férricos.

De forma general, tal como ha sido expuesto en capítulos anteriores, existe una acumulación de metales en niveles alrededor de los 2 metros de profundidad, que cabe interpretar como debida a un importante cambio de condiciones físico-químicas lo que provoca que se reduzca el S y el Zn re-precipite como sulfuro de Zn (Peltier, E.F., et al., 2003). Asimismo, también se produce una reducción del Mn (IV) a Mn (II), con la consiguiente precipitación de carbonato de Mn, identificable en los espectros de difracción de rayos X. Este proceso de precipitación induce a pensar en la participación de microorganismos capaces de oxidar y reducir el manganeso (Bargar, J.R., et al., 2009; Tebo, B.M., et al, 2005; Tebo, B.M., et al., 2004).

#### ***4.5.3.2. Análisis microbiológico***

Los ensayos de replicación de ADN realizados con las muestras seleccionadas no fueron excesivamente satisfactorios, aspecto que nos permite concluir una baja tasa

de microorganismos en los suelos muestreados o la presencia de muchos inhibidores de la PCR. La metodología utilizada para la extracción del ADN microbiológico nos mostró una gran dificultad para extraer algún tipo de ADN de las muestras de suelo y poder secuenciar, lo que nos induce a pensar que el ambiente es muy agresivo y estamos ante una cantidad pequeña de bacterias en la mayor parte de los niveles. Esto probablemente se deba a la toxicidad de los metales hacia las bacterias y los altos niveles de estos que encontramos a lo largo de todo el perfil. Las muestras en las que se obtuvieron correctas réplicas de ADN y una secuenciación posterior son: a) muestras del nivel más superficial (muestra 1: 0-12 cm.), b) muestras donde encontramos acumulación de Ca y S (muestra 18: 114-120 cm.) y c) de los niveles inferiores (muestras 38 a 42: 240-270 cm.).

A partir de los productos del test PCR se optó por intentar hacer una electroforesis en gel con gradiente de desnaturalización (DGGE) que nos sirve para hacernos una idea de la comunidad microbiana que podemos encontrar y por el otro hacer clones e intentar secuenciar para identificar las especies presentes en las diferentes muestras. Lamentablemente en ningún caso se obtuvo suficiente cantidad de producto de PCR para poder elaborar una DGGE con resultados altamente positivos.

Los resultados obtenidos con las muestras en que fue posible realizar unas aceptables replicaciones permiten apreciar en las muestras superficiales especies bacterianas marinas, probablemente transportadas por el aerosol marino. Las especies que se encuentran se relacionan en la tabla 4.5.1. Muchas de estas bacterias son especies no cultivadas pero con notable similitud a clones que se han encontrado en muestras marinas. *Candidatus pelagibacter*, que requiere azufre exógeno para realizar su metabolismo (Tripp, H.J., et al. 2008), -hecho que justifica su supervivencia por los niveles de azufre en suelos y sedimentos- y *Aestuariimicrobium kwangyagensis* son bacterias principalmente marinas o que se han encontrado en sedimentos marinos.

En la muestra 18 (114-120 cm de profundidad), las especies que hemos podido secuenciar son bacterias de similitud a bacterias no cultivadas, aunque tienen un cierto grado de correspondencia con bacterias cultivadas presentes en la zona minera de Río Tinto (secuenciadas en el trabajo de Mirete, S. et al, 2007) lo cual indica que son bacterias que pueden resistir a altas concentraciones de metales.

La secuenciación de ADN microbiano de los niveles inferiores, muestras 38, 40 y 42 (de 240 a 270 cm. de profundidad), nos permitieron identificar diversos tipos de Actinobacterias, con tienen un papel muy importante en la descomposición de materia orgánica. De forma preponderante, se encontraron bacterias de los géneros *Actinomyces* y *Arthrobacter*. *Actinomyces* puede vivir en condiciones anaerobias pero *Arthrobacter* es un género aerobio obligado. Aparte de estos dos géneros se distinguieron también *Ostreococcus* que es un género de eucariotas y *Prochlorococcus* que es una cianobacteria. La presencia de cianobacterias, algas de tipología procariótica, nos indica que probablemente los sedimentos de estos niveles de profundidad fueron depositados o precipitados en épocas anteriores directamente a un medio marino. Esta observación ratifica la idea generalizada, aún pendiente de contrastada demostración científica, de que el Mar Menor ocupó una mayor extensión en tiempos pretéritos, y que el punto de muestreo situado aproximadamente unos dos kilómetros hacia el interior desde la línea de costa, estuvo en su momento ocupado por un régimen de “lagoon” marino somero, en el que los metales precipitaron complejados con la materia orgánica.

Varias especies del género *Arthrobacter*, como las encontradas en las muestras estudiadas han sido refrendadas como bacterias oxidantes del Mn (II). Esto también nos puede explicar los altos niveles de manganeso hallados en esos niveles de profundidad. El manganeso circulante en el perfil, en forma de Mn(II) soluble, es precipitado como carbonatos y óxidos en reacción cooperativa entre las propiedades del medio y la presencia de *Arthrobacter* (Tebo, B.M., et al., 2005; Jaquet, J.M., et al. 1982). *Arthrobacter* ha sido igualmente identificado en estudios anteriores como un género implicado en biosorción de metales tóxicos (Veglió, F., et al, 1997). Estos dos efectos, aparte de las conocidas propiedades de adsorción de metales sobre óxidos y oxihidróxidos de hierro y manganeso, largamente citados en la literatura (Manceau, A., et al., 2003; August, E.E., et al, 2002; Trivedi, P., & Axe, L., 2000), pueden ser las razones de que encontremos estos altos niveles de acumulación de metales en estos niveles inferiores. Una mayor profundización en estos aspectos requeriría el uso de técnicas avanzadas de especiación a escala molecular, tales como técnicas de absorción de rayos X (EXAFS y/o XANES - Kirpichtchikova, T.A., et al, 2006; Toner, B., et al., 2006; Toner, B., et al., 2005) fuera del alcance del presente trabajo.

ASPECTOS MICROBIOLÓGICOS

**Tabla 4.5.1.** Especies de bacterias identificadas y secuenciadas en las muestras extraídas mediante sonda Eijkelpamp en la llanura del Beal.

Sample#	clon	name	Closest match	Gene bank Accession number	Sequence similarity (%) (no. of bases) <sup>a</sup>	Taxonomic group
BEAL-1	1	B1-1-358F	Candidatus Pelagibacter ubique HTCC1062	CP000084	99,8% (515)	Alphaproteobacteria-SAR11-Candidatus Pelagibacter
BEAL-1	2	B1-2-358F	Uncultured bacterium clone UOXC-a03	EU869724	98,3% (523)	Actinobacterium
BEAL-1	3	B1-3-358F	Uncultured bacterium clone FCPP559	EF516551	98,2% (551)	Bacteria
BEAL-1	4	B1-4-358F	Uncultured bacterium clone 28RHF5	AJ863359	97,7% (554)	Bacteria
BEAL-1	5	B1-5-358F	Aestuariimicrobium kwangyangensis	DQ830985	95,5%	Actinobacteria; Actinobacteridae; Actinomycetales; Propionibacterineae; Propionibacteriaceae; Aestuariimicrobium
BEAL-1	6	B1-6-358F	Uncultured bacterium clone UOXC-a03	EU869724	98,3% (523)	Actinobacterium
BEAL-1	7	B1-7-358F	Uncultured Thermoleophilaceae bacterium clone BL028B53	DQ188321	98,4% (501)	Bacteria; Actinobacteria; Rubrobacteridae; Rubrobacterales; Rubrobacterineae; Thermoleophilaceae
BEAL-1	8	B1-8-358F	Uncultured bacterium clone P246	DQ263560	97,5% (521)	Bacteria
BEAL-1	9	B1-9-358F	Uncultured bacterium clone FFCH18283	EU133012	98,2% (555)	Bacteria
BEAL-1	10	B1-10-358F	Actinomyces sp. YACS-36	DQ649438	98,3% (533)	Bacteria; Actinobacteria; Actinobacteridae; Actinomycetales
BEAL-1	11	B1-11-358F	Roseobacter sp. P73	EU195946	98,3% (527)	Bacteria; Proteobacteria; Alphaproteobacteria; Rhodobacterales; Rhodobacteraceae; Roseobacter.
BEAL-1	15	B1-15-358F	No match			
BEAL-1	16	B1-16-358F	Escherichia coli strain 4106	FJ463820	99,8% (545)	Bacteria; Proteobacteria; Gammaproteobacteria; Enterobacterales; Enterobacteriaceae; Escherichia.
BEAL-1	19	B1-19-358F	Uncultured marine bacterium clone AntCL1F4	DQ906731	99,6% (543)	Bacteria
BEAL-18	1	B18-1-358F	Uncultured bacterium clone ERF-F3	DQ906076	97,1% (525)	Actinobacteria; Acidimicrobidae
BEAL-18	10	B18-10-358F	Uncultured bacterium clone ERF-F3	DQ906077	97,1% (525)	Actinobacteria; Acidimicrobidae

ASPECTOS MICROBIOLÓGICOS

BEAL-38	3	B38-3-358F	Arthrobacter sp. WPCB190	FJ006925	96,6% (532)	Bacteria; Actinobacteria; Actinobacteridae; Actinomycetales; Micrococcineae; Micrococcaceae; Arthrobacter
BEAL-38	6	B38-6-358F	Actinomyces sp. YACS-36	DQ649438	96,6% (529)	Bacteria; Actinobacteria; Actinobacteridae; Actinomycetales; Actinomycineae; Actinomycetaceae; Actinomyces.
BEAL-38	7	B38-7-358F	Arthrobacter sp. 18-1	EU571168	94,5% (529)	Bacteria; Actinobacteria; Actinobacteridae; Actinomycetales; Micrococcineae; Micrococcaceae; Arthrobacter.
BEAL-38	10	B38-10-358F	Uncultured alpha proteobacterium clone 1862	EF188729	99,4% (516)	Bacteria; Proteobacteria; Alphaproteobacteria; environmental samples.
BEAL-38	11	B38-11-358F	Uncultured bacterium clone N67e_44	EF646132	97,4% (537)	Bacteria
BEAL-38	13	B38-13-358F	Actinomyces sp. YACS-36	DQ649438	97,5% (528)	Bacteria; Actinobacteria; Actinobacteridae; Actinomycetales
BEAL-38	14	B38-14-358F	Actinomyces sp. YACS-36	DQ649438	98,3% (533)	Bacteria; Actinobacteria; Actinobacteridae; Actinomycetales
BEAL-38	15	B38-15-358F	Uncultured marine bacterium 578	AY458646	98,9% (549)	Bacteria
BEAL-38	16	B38-16-358F	Prochlorococcus marinus MED4	BX548174	97,1% (522)	Bacteria; Cyanobacteria; Prochlorales; Prochlorococcaceae; Prochlorococcus.
BEAL-40	1	B40-1-358F	Actinomyces sp. YACS-36	DQ649438	98,3% (533)	Bacteria; Actinobacteria; Actinobacteridae; Actinomycetales
BEAL-40	2	B40-2-358F	Arthrobacter sp. IMER-A2-22	FJ434129	98,5% (526)	Bacteria; Actinobacteria; Actinobacteridae; Actinomycetales; Micrococcineae; Micrococcaceae; Arthrobacter
BEAL-40	3	B40-3-358F	Uncultured bacterium clone NGD46	EF614067	93,2% (488)	Bacteria
BEAL-40	4	B40-4-358F	Arthrobacter sp. WPCB190	FJ006925	98,3% (534)	Bacteria; Actinobacteria; Actinobacteridae; Actinomycetales; Micrococcineae; Micrococcaceae; Arthrobacter.
BEAL-40	5	B40-5-358F	Actinomyces sp. YACS-36	DQ649438	99,1% (533)	Bacteria; Actinobacteria; Actinobacteridae; Actinomycetales; Actinomycineae; Actinomycetaceae; Actinomyces

ASPECTOS MICROBIOLÓGICOS

---

BEAL-40	6	B40-6-358F	Actinomyces sp. YACS-36	DQ649438	97,3% (534)	Bacteria; Actinobacteria; Actinobacteridae; Actinomycetales; Actinomycineae; Actinomycetaceae; Actinomyces
BEAL-40	7	B40-7-358F	Actinomyces sp. YACS-36	DQ649438	98,1% (532)	Bacteria; Actinobacteria; Actinobacteridae; Actinomycetales; Actinomycineae; Actinomycetaceae; Actinomyces
BEAL-40	10	B40-10-358F	Escherichia coli strain 4106	FJ463820	99,2% (484)	Bacteria; Proteobacteria; Gammaproteobacteria; Enterobacteriales; Enterobacteriaceae; Escherichia
BEAL-42	1	B42-1-358F	Actinomyces sp. YACS-36	DQ649438	98,1% (532)	Bacteria; Actinobacteria; Actinobacteridae; Actinomycetales; Actinomycineae; Actinomycetaceae; Actinomyces
BEAL-42	2	B42-2-358F	Arthrobacter ramosus	AM040214	97,4% (534)	Bacteria; Actinobacteria; Actinobacteridae; Actinomycetales; Micrococcineae; Micrococcaceae; Arthrobacter.
BEAL-42	3	B42-3-358F	Uncultured alpha proteobacterium clone S2-68	EF491384	97,5% (526)	Bacteria; Proteobacteria; Alphaproteobacteria; environmental
BEAL-42	4	B42-4-358F	Dinophysis mitra chloroplast gen	AB199884	93,4% (432)	Eukaryota; Alveolata; Dinophyceae; Dinophysiales; Dinophysiaceae; Dinophysis
BEAL-42	5	B42-5-358F	Arthrobacter ramosus	AM040214	97,4% (534)	Bacteria; Actinobacteria; Actinobacteridae; Actinomycetales; Micrococcineae; Micrococcaceae; Arthrobacter.
BEAL-42	6	B42-6-358F	Arthrobacter sp. WPCB190	FJ006925	98,3% (533)	Bacteria; Actinobacteria; Actinobacteridae; Actinomycetales; Micrococcineae; Micrococcaceae; Arthrobacter.
BEAL-42	7	B42-7-358F	Arthrobacter ramosus	AM040214	97,4% (534)	Bacteria; Actinobacteria; Actinobacteridae; Actinomycetales; Micrococcineae; Micrococcaceae; Arthrobacter.
BEAL-42	8	B42-8-358F	Ostreococcus sp. RCC393	AY702161	94,7% (532)	Eukaryota; Viridiplantae; Chlorophyta; Prasinophyceae; Mamiellales; Ostreococcus

#### 4.5.4. Conclusiones

La aplicación de técnicas geomicrobiológicas al estudio de la dispersión de metales en zonas de abandono minero es un tema de interés creciente, por su implicación tanto en la retención/movilización de metales hacia los sistemas bióticos, así como por sus implicaciones en la afectación al medio hídrico. El trabajo realizado debe considerarse con un carácter preliminar, ya que una mayor intensidad de estudio no se justifica en el trabajo presentado. Desde un punto de vista metodológico, hay que destacar que las técnicas actuales no garantizan unos buenos resultados en un sistema de elevada carga tóxica como el estudiado. Se ha comprobado la gran dificultad que hay para extraer muestras de material genético de los suelos y sedimentos mineros de la zona aluvial de la Rambla del Beal, que no es demasiado distinta de otras áreas mineras a nivel global. A pesar del reducido éxito en la replicación, se demuestra la posibilidad de extracción de ADN e identificar la presencia de organismos bacterianos de influencia en la geoquímica de suelos y sedimentos. Una reformulación y adecuación de los materiales utilizados para tal fin es necesaria para obtener unos resultados mas satisfactorios.

La presencia de bacterias implicadas en los procesos de óxido-reducción de manganeso se localiza en los mismos niveles con altas concentraciones de metales pesados y materia orgánica de tipo sapropel, lo que sugiere una cierta implicación en los procesos de retención de esos metales. La adicional identificación de algas procariotas en niveles sedimentarios inferiores parece confirmar un mayor grado de extensión del Mar Menor en tiempos pretéritos, sin posibilidad de establecer ningún tipo de datación con los medios empleados.

#### 4.5.5. Referencias

August, E.E., McKnight, D.M., Hrcir, D.C., Garhart, K.S. 2002. Seasonal variability of metals transport through a wetland impacted by mine drainage in the Rocky Mountains. *Environmental Science & Technology*, 36, 3779-3786.

Bargar, J.R., Fuller, C.C., Marcus, M.A., Brearley, A.J., Perez de la Rosa, M., Webb, S.M., Caldwell, W.A. 2009. Structural characterization of terrestrial microbial Mn oxides from Pinal Creek, AZ. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73, 889 – 910.

Bargar, J.R., Tebo, B.M., Bergmann, U., Webb, S.M., Glatzel, P., Chiu, V.Q., Villalobos, M. 2005. Biotic and abiotic products of Mn(II) oxidation by spores of the marine *Bacillus* sp. strain SG-1. *Am. Mineral.* 90, 143–154.

Demergasso, C., Escudero, L., Casamayor, E.O., Chong, G., Balagué, V., Pedrós-Alió, C. 2008. Novelty and spatio-temporal heterogeneity in the bacterial diversity of hypersaline Lake Tebenquiche (Salar de Atacama). *Extremophiles*, 12, 491-504.

Diaby, N., Dold, B., Pfeifer, H.R., Holliger, C., Johnson, D.B., Hallberg, K.B. 2007. Microbial communities in a porphyry copper tailings impoundment and their impact on the geochemical dynamics of the mine waste. *Environmental microbiology*, 9, (2), 298-307.

Fajtl, J., Tichy, R., Ledvina, R. 2002. Gypsum precipitation – a medium to control sulphate pollution of freshwater sediment leachates. *Water, air and soil pollution*, 135, 141-156.

Ferrera, I., Massana, R., Casamayor, E.O., Balagué, V., Sánchez, O., Pedrós-Alió, C., Mas, J. 2004. High diversity biofilm for the oxidation of sulfide-containing effluents. *Applied microbiology and biotechnology*, 64, (5), 726-734.

Graupner, T., Kassahun, A., Rammlmair, D., Meima, J.A., Kock, D., Furche, M., Fiege, A., Schippers, A., Melcher, F. 2007. Formation of sequences of cemented layers and



hardpans within sulfide-bearing mine tailings (mine district Freiberg, Germany). *Applied Geochemistry*, 22, 2486-2508.

Jaquet, J.M., Nembrini, G., Garcia, J., Vernet, J.P. 1982. The manganese cycle in Lac Léman, Switzerland: the role of *Metallogenium*. *Hydrobiologia*, 91, 323-340.

Karavaiko, G.I., 1985. Microbiological processes for the leaching of metals from ores. Centre of International Projects, GKNT Moscow, 69, 25-30.

Kirpichtchikova, T.A., Manceau, A., Spadini, L., Panfili, F., Marcus, M.A., Jacquet, T. 2006. Speciation and solubility of heavy metals in contaminated soil using X-ray microfluorescence, EXAFS spectroscopy, chemical extraction, and thermodynamic modelling. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70, 2163-2190.

Kock, D., Schippers, A., 2006. Geomicrobiological investigation of two different mine waste tailings generating acid mine drainage. *Hydrometallurgy*, 83, 167-175.

Manceau, A., Tamura, N., Celestre, R.S., MacDowell, A.A., Geoffroy, N., Sposito, G., Padmore, H.A. 2003. Molecular-scale speciation of Zn and Ni in soil ferromanganese nodules from loess soils of the Mississippi basin. *Environmental Science & Technology*, 37, 75-80.

Massana, R. & Balague, V., 2007. Molecular marine microbiology protocols. (Protocolos de uso interno en el laboratorio de Biología Molecular del ICM-CSIC).

Mirete, S., de Figueras, C.G., González-Pastor, J.E. 2007. Novel nickel resistance genes from the rhizosphere metagenome of plants adapted to acid mine drainage. *Applied and environmental microbiology*, 73, (19), 6001 - 6011.

Nieto, J.M., Sarmiento, A.M., Olías, M., Cánovas, C.R., Riba, I., Kalman, J., Delvalls, T.A. 2007. Acid mine drainage pollution in the Tinto and Odiel rivers (Iberian Pyrite Belt, SW Spain) and bioavailability of the transported metals to the Huelva Estuary. *Environment International*, 33, (4), 445-455.

Nordstrom, D.K., Alpers, C.N. 1999. "Geochemistry of acid mine waters", en The environmental geochemistry of mineral deposits, Plummlee G.S. and Logsdon, M.J., Reviews in Economic Geology 6A, pp. 133-160.

NRCS (Natural Resources Conservation Services) 2004. Soil Survey Laboratory Methods Manual. Version 4.0. Soil Survey Investigations report N° 42. 735pp. <<http://soils.usda.gov/technical/lmm/>> (Consultado en noviembre de 2005).

Peltier, E.F., Webb, S.M., Gaillard, J.F. 2003. Zinc and lead sequestration in an impacted wetland system. Advances in Environmental Research, 8, 103-112.

Schippers, A., Kock, D., Schwartz, M., Böttcher, M.E., Vogel, H., Hagger, M. 2007. Geomicrobiological and geochemical investigation of a pyrrhotite-containing mine waste tailings dam near Selebi-Phikwe in Botswana. Journal of geochemical exploration, 92, 151-158.

Schippers, A., Nagy, A.A., Kock, D., Melcher, F., Gock, E.D. 2008. The use of FISH and real-time PCR to monitor the biooxidation and cyanidation for gold and silver recovery from a mine tailings concentrate (Ticapampa, Peru). Hydrometallurgy, 94, 77-81.

Tebo, B. M., Johnson, H.A., McCarthy, J.K., Templeton, A. S., 2005. Geomicrobiology of manganese (II) oxidation. Trends in Microbiology, 13, (9), 421-428.

Tebo, B.M., Bargar, J.R., Clement, B.G., Dick, G.J., Murray, K.J., Parker, D., Verity, R., Webb, S. M. 2004. Biogenic manganese oxides: Properties and mechanisms of formation. Annual Reviews Earth Planetary Science, 32, 287 - 328.

Toner, B., Manceau, A., Marcus, M.A., Millet, D.B., Sposito, G. 2005. Zinc sorption by a bacterial biofilm. Environmental Science & Technology 39, 8288-8294.

Toner, B., Manceau, A., Webb, S.M., Sposito, G. 2006. Zinc sorption to biogenic hexagonal–birnessite particles within a hydrated bacterial film. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70, 27-43.

Tripp, H.J., Kitner, J.B., Schwalbach, M.S., Dacey, J.W.H., Wilhelm, J., Giovannoni, S.J. 2008 SAR11 marine bacteria require exogenous reduced sulphur for growth. *Nature*, 452, 741-744.

Trivedi, P., Axe, L. 2000. Modelling Cd and Zn sorption to hydrous metal oxides. *Environmental Science & Technology*, 34, 2215-2223.

Veglió, F., Beolchini, F., Gasbarro, A. 1997. Biosorption of toxic metals: an equilibrium study using free cells of *Arthrobacter* sp. *Process biochemistry*, 32, (2), 99-105.

Villalobos, M., Toner, B., Bargar, J., Sposito, G. 2003. Characterization of the manganese oxide produced by *Pseudomonas putida* strain MnB1. *Geochimica Cosmochimica Acta* 67, 2649–2662.



## 5. Vertido y almacenaje de residuos mineros

### 5.1. Introducción

Los grandes volúmenes de residuos generados por las actividades mineras, aparte de la modificación del paisaje, pueden acarrear un cierto riesgo de afectación tóxica al medio ambiente. Las escombreras y balsas de residuos mineros pueden contener una elevada proporción de contaminantes movilizables que representan un riesgo para los diferentes compartimentos del ecosistema circundante (Dudka, S. & Adriano, D.C., 1997). Las balsas mineras suelen tener un bajo pH, concentraciones tóxicas de metales pesados y bajos contenidos de materia orgánica, que suponen una potencial toxicidad para la biota. Los suelos generados en las balsas y acúmulos mineros están pobremente estructurados y debido a las características granulométricas con un mal reparto de tamaño de grano tienen una baja capacidad de retención hídrica. La mayor parte de las balsas tienen pendientes importantes e inestables (Henriques & Fernández, 1991) lo que facilita la erosión y dispersión de los materiales en las áreas cercanas (Moreno-Grau, S. et al. 2000), así como inestabilidad y afectación a actividades agrícolas y sus productos si existen en las proximidades de las zonas de acúmulos mineros con incidencia en terrenos.

La eliminación de las balsas o su cobertura reduce el riesgo medioambiental. Sin embargo, estas actividades tienen un alto coste económico, que frena su aplicación. La revegetación de las balsas mineras es una opción a largo plazo para inmovilizar los contaminantes y minimizar riesgos. Las plantas estabilizan el suelo por el crecimiento de las raíces y la retención de agua. Esto reduce la erosión eólica e hídrica. (Conesa, H.M, et al, 2007a; Conesa, H.M. et al, 2007b; Tordoff, G.M., et al, 2000)

En el caso de la minería de sulfuros de tipo esfalerita-pitita-galena, la movilización de As, Zn, Cd y Pb de las balsas mineras metálicas puede ser de gran importancia, a partir de la generación de drenaje y la participación (cuando se presenta) de microorganismos (p.e. *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Thiomonas sp.*) catalizadores de la oxidación de los sulfuros (Morin, G. & Calas, G., 2006; Schippers, A., 2004; Bruneel, O. et al., 2003; Blowes, D.W. et al., 1998; Tuovinen, O.H., et al, 1994).

La precipitación de algunos minerales secundarios de neoformación en las partes mas superficiales del suelo pueden atenuar los mecanismos contaminantes. Esta precipitación suele originar la formación de unas capas endurecidas, conocidas como “hardpans” o capas cementadas por minerales reactivos secundarios, con un papel crucial en la atenuación de la contaminación.

De las capas cementadas o endurecidas en las balsas mineras que contienen sulfuros se han estudiado las propiedades físicas, químicas y mineralógicas (Gunsinger, M.R., et al., 2006; Moncur, M.C., et al., 2005; McGregor, R.G. & Blowes, D.W., 2002; Blowes, D.W., & Jambor, J. L., 1990). El grueso de los “hardpans” varía de unos pocos cm hasta los 4 m. Normalmente están formados de ferrihidrita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ ), yeso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ), jarosita, lepidocrocita ( $\gamma\text{-FeOOH}$ ), melanterita ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ ) y rozenita ( $\text{FeSO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ). Las concentraciones más altas de metales contaminantes se encuentran directamente encima y dentro de la capa de “hardpan”, lo que sugiere la restricción a la difusión de metales en solución hacia el interior de las balsas.

La movilización de metales de balsas mineras está relacionada con los procesos de tratamiento del mineral, muy distintos a lo largo de la historia. Hasta finales del siglo XIX se utilizaron métodos de trituración y fundición. La invención en 1874 del concentrador gravimétrico hace posible concentrar el mineral de menor riqueza que no se puede obtener directamente fundiendo, y esto ocasiona la generación de balsas mineras de grano fino. A finales del siglo XIX, la concentración gravitatoria fue el método dominante para la extracción de metales. Sin embargo, la concentración gravimétrica permite tener recuperaciones en el rango del 55-60 %, y requiere para ser eficiente una mínima producción de finos del proceso minero. Con la introducción de la cianuración y la flotación al principio del siglo XX, las recuperación de metales aumentó un 20-30%, con una recuperación más eficiente de finos (Coleman, R.L., & Wallace, B.P., 1978).

La flotación y la cianuración permitió la minería de depósitos de baja ley, habitualmente en minería a cielo abierto, con la generación de gran cantidad de residuos mineros de grano fino vertidos en escombreras superficiales. El tamaño de grano fino de las balsas de triturado nos lleva a tener una mayor relación superficie/masa, provocando un incremento significativo de la disponibilidad de los minerales de sulfuros a la oxidación.

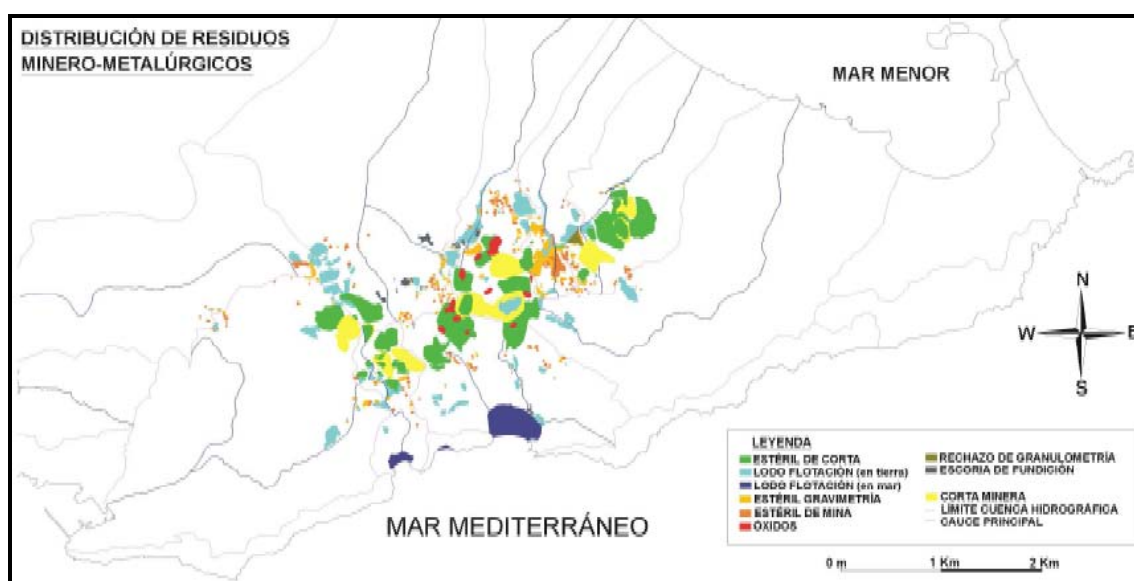
## 5.2. La generación de residuos de flotación en la zona minera de Cartagena-La Unión

Debido a la gran actividad minera y metalúrgica, en períodos históricos, en el área de Cartagena-La Unión se han ido acumulando sobre la superficie del terreno, una cantidad ingente de residuos procedentes tanto de las actividades extractivas como de aquellas dirigidas a la recuperación de metales.

Con el fin de conocer la extensión y la importancia de los residuos depositados tanto en esta región como en el resto del territorio español, y a instancias del Instituto Geológico y Minero de España (IGME), se realizó un Inventario Nacional sobre las Balsas y Escombreras derivadas de la explotación y beneficio de minerales (IGME, 1974) que con posterioridad fue ampliado, revisado y actualizado (IGME, 1986). Con posterioridad al accidente de Aznalcollar, ocurrido en 1998, se encargó una revisión del inventario. En la Sierra Minera de Cartagena-La Unión este inventario fue realizado, en el segundo semestre del año 1999, por el Departamento de Ingeniería Minera Geológica y Cartográfica de la Universidad Politécnica de Cartagena (García, C., 2004). En total se inventariaron 77 balsas de lodos de flotación y 2351 puntos con depósitos de residuos o con potencial riesgo derivado de la actividad minero-metalúrgica en la región.

A partir de ese trabajo previo, se procedió a la recopilación y estudio de los inventarios y trabajos previos se realizó la cartografía y digitalización de la información mediante software SIG (García, C., 2004; tesis doctoral). En la figura 5.1 extraída de la tesis de García se presenta un mapa general de los residuos minero-metalúrgicos de la Sierra de Cartagena-La Unión. En este trabajo se clasificaron e inventariaron los residuos dividiéndolos en 9 tipos diferentes:

- a) Estéril de corta.
- b) Lodo de flotación depositado en tierra.
- c) Lodo de flotación depositado en mar.
- d) Estériles de concentración gravimétrica.
- e) Estéril de mina
- f) Óxidos (Gossan o mineral oxidado)
- g) Rechazo de granulometría
- h) Escoria de fundición
- i) Estéril de pozo



**Figura 5.1.** Distribución de los residuos minero-metalúrgicos a lo largo de la Sierra minera de Cartagena-La Unión (extraído de García, C., 2004)

Este último autor calcula la extensión y volumen ocupado por los diferentes depósitos de residuos mineros y cortas, tal como se expone en la tabla 5.1. El área total que ocupan esos residuos es de aproximadamente 9 km<sup>2</sup> y su volumen del orden de 175 Mm<sup>3</sup> en tierra, así como otros 25 Mm<sup>3</sup> en el mar (Bahías de Portman, el Gorguel y playa la Galera). Asimismo, se estudió la afectación de las cuencas hidrográficas (en este caso las ramblas).

**Tabla 5.1.** Extensión y volumen ocupado por los depósitos de residuos mineros (García, C., 2004)

Tipo de residuo o corta	Nº Depósitos	Extensión (Km <sup>2</sup> )	Volumen (Mm <sup>3</sup> )
Estéril de Corta (Vacie)	32	4.21	135.99
Balsas de flotación	89	2.18	22.89
Flotación en mar	2	0.83	25.00
Terreras de gravimetría	119	0.65	3.73
Escombreras de mina	176	0.48	3.01
Escombreras de óxidos	11	0.26	6.93
Rechazo de Granulometría	1	0.06	0.59
Residuos de fundición (Gacheros)	19	0.13	0.66
Escombreras de pozo minero	1902	0.02	0.51
<b>Total</b>	<b>2351</b>	<b>8.83</b>	<b>199.30</b>

El cauce con un mayor número de depósitos es la Rambla del Beal, por lo que esta rambla es la que presenta un mayor interés desde un punto de vista de impacto de las actividades mineras sobre el medio ambiente circundante.



Los procesos de tratamiento mineral por flotación se introducen en el distrito minero de Cartagena en el año 1957 cuando la empresa minero-metalúrgica Peñarroya inicia la reconversión de minifundios de explotaciones subterráneas al laboreo a cielo abierto con la apertura de la corta minera de Cantera Emilia.

Desde un punto de vista de laboreo, el yacimiento está considerado como un conjunto de varios subyacimientos, canteras o cortas. Se llegaron a explotar 12 cortas diferentes. El estado de estas cortas en Agosto de 2004 se presenta en la tabla 5.2.

**Tabla 5.2.** Estado actual de las cortas explotadas en la Sierra Minera. (Extraído de García, C. 2004)

Denominación	Fecha vertidos	Material de relleno	Estado en 2004
Los Blancos I	1984, 2004	Estéril de descubierta y lodos de flotación	Rellena parcialmente por los estériles de la corta Blancos III. Se han vertido los lodos de flotación de la balsa Jenny (Sur del Llano del Beal).
Los Blancos II	-	107.250 m <sup>3</sup>	Agua en su interior (m <sup>3</sup> )
Los Blancos III	-		Vacía
Emilia	1995	Algas. Material de construcción	Reconvertida en vertedero de residuos inertes.
San Valentín	1985	Estéril de manto	Rellena parcialmente con estériles de la propia corta.
Tomasa	1990	Lodos de flotación	Rellena parcialmente con estériles de flotación procedente del lavadero Roberto II, instalado en la propia corta.
Gloria	1984, 1997	Estéril de manto. Tierra con hidrocarburos.	Rellena parcialmente con estériles de la propia corta y con residuos peligrosos procedentes del Fangal (Escombreras-Cartagena).
Gloria Este	-		Vacía
San José	-		Vacía
Eloy	1984		Rellena totalmente con estériles de corta Brunita. Actualmente pasa la carretera la Unión-Portmán.
Brunita	-		Agua en su interior (m <sup>3</sup> )
Brunita Oeste	-		Vacía

El mineral era conducido de las cortas hacia la trituración primaria que estaba situada en el centro de la zona minera, para después ir a una instalación de automolienda. Después de 2.2 km de transporte en pulpa (mezclado con agua), llegaba al lavadero Roberto (8.000 t/día) ubicado en la villa marinera de Portmán, donde se

trataba por flotación con un esquema estándar, -utilizando agua de mar, debido a la escasez de recursos hídricos en la región-, y por tanto con poca tolerancia a las fluctuaciones de leyes y/o calidad.

Debido a estos cambios en explotación y tratamiento mineral se pasó de unas 100 000 Tn de mineral y 500 000 Tn de estéril en 1957 a más de 2 500 000 Tn de mineral y 20 000 000 de Tn de estéril en 1984 (Sociedad Minera y Metalúrgica de Peñarroya-España. S.A., 1984).

Después de esta concentración y trituración se pasa al proceso de flotación que abarca tres fases:

- a) Flotación global de Plomo y Zinc.
- b) Remolienda del preconcentrado global.
- c) Diferenciación y concentración de la galena y blenda.

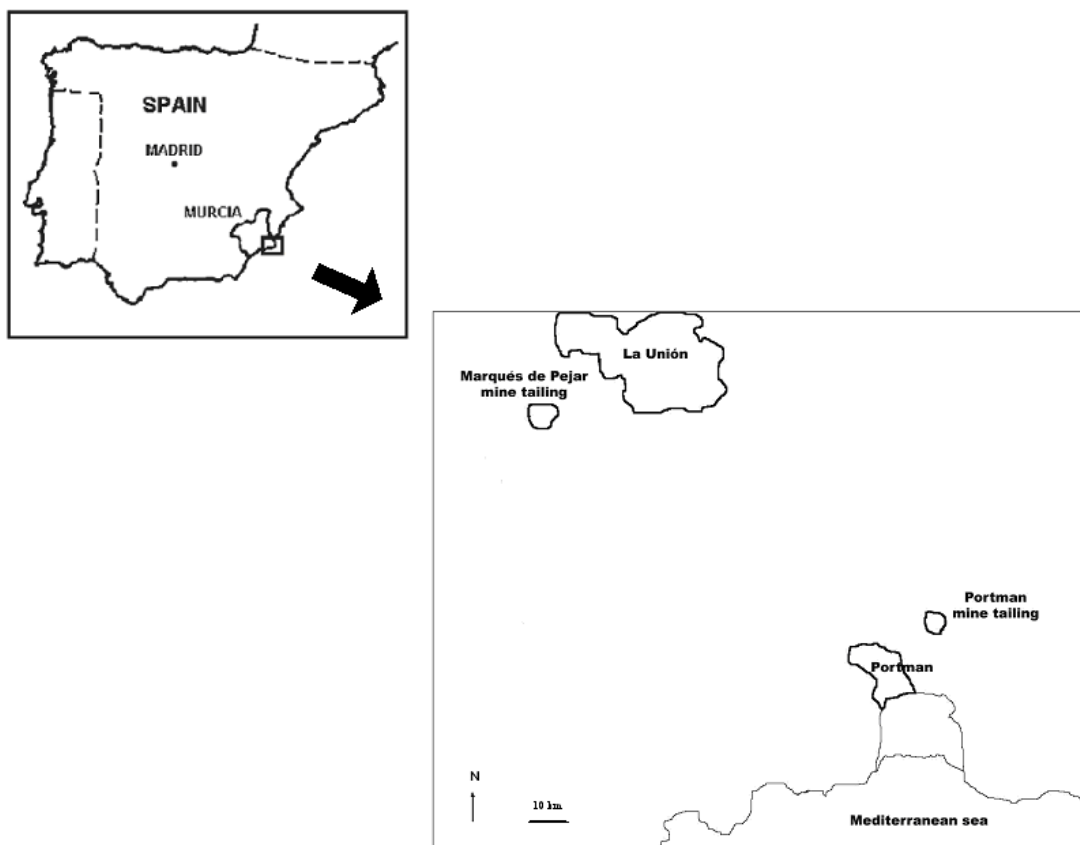
Entre 1957 y 1967 la deposición de residuos se realizaba en balsas mineras observables en toda la Sierra de Cartagena-La Unión. A partir de 1967 y vista la gran cantidad de estériles que se generaban en la minería a cielo abierto, se empezó a verter los lodos al mar provocando finalmente, por un mal cálculo de las corrientes marinas, la colmatación de la bahía de Portmán y el Gorguel.

### **5.2.1. Experimental**

#### **5.2.1.1. Muestreo**

Para la realización del presente estudio se escogieron 2 balsas mineras, una en el término municipal de Portmán, referenciada con el mismo nombre, y otra conocida como balsa “Marqués de Pejar” cerca de la población de La Unión. Las muestras fueron recogidas en 2 campañas distintas. En la primera campaña (realizada en 2005) se recogieron muestras del suelo y subsuelo de dichos acúmulos de residuos en la región minera de Cartagena-La Unión (Provincia de Murcia, España) (ver mapa de situación figura 5.2.). Las muestras fueron extraídas utilizando una sonda Eijkelkamp, tipo “hand auger” con cilindro revestido de 8 cm de diámetro. El uso de este tipo de muestreador nos permite realizar un muestreo gradual en profundidad. En la primera campaña se extrajeron de la balsa Portmán 7 muestras de los primeros 45 cm. de la parte superior de la balsa y de la balsa Marqués de Pejar se extrajeron 10 muestras llegando hasta los

primeros 50 cm. y un sondeo continuo con un tubo de PVC de los primeros 30 cm. En esta campaña también se recogieron muestras de las mismas 3 especies de plantas que se habían recogido en los alrededores de Cartagena, *Piptatherum miliaceum*, *Ditrichia viscosa* y *Hirsfeldia incana*. En otra campaña en 2008 se extrajo un sondeo discontinuo con sonda Eijkelkamp de 16 muestras en la balsa de Portmán llegando hasta 1.34 m. de profundidad.



**Figura 5.2.** Mapa de localización de las balsas mineras estudiadas en el distrito minero de Cartagena-La Unión. (Extraído de González-Fernández, O. et al., 2007)

### **5.2.1.2. Preparación de muestras**

Las muestras fueron preparadas siguiendo los protocolos previos de caracterización en laboratorio (NRCS, 2004) incluyendo secado, determinación de pH, determinación de conductividad y tamizado. La medida del Eh se realizó únicamente en el segundo sondeo discontinuo extraído en la balsa minera de Portmán.

El sondeo continuo de Marqués de Pejar se trató de la misma manera que aquellos realizados en la zona media de la Rambla del Beal, con la realización de “mappings” elementales mediante milli-EDXRF. Las diferentes especies minerales se determinaron mediante difracción de rayos X con un difractómetro Bruker D-5005.

Las muestras de plantas fueron lavadas con agua milli-Q para quitar la posible contaminación por partículas de polvo que contengan metales, secadas, trituradas y prensadas para obtener una pastilla (2 gramos) prensada de 1 cm de diámetro, sin añadir ningún aglutinante. Estas muestras fueron montadas sobre un film de Mylar de 2 mm de grueso (suministrada por Chemplex, New Cork, USA). Todas las muestras fueron sometidas al test de lixiviación DIN 38414-S4 para evaluar la cantidad de metales fácilmente lixiviables presentes en cada muestra.

### **5.2.1.3. Instrumentación y medidas**

Las muestras se analizaron con el espectrómetro comercial Bruker S4 Explorer. Las condiciones de medida de los elementos son las mismas que las establecidas para análisis en anteriores capítulos. Asimismo, se realizaron análisis mediante dispersión de energías, con un espectrómetro el espectrómetro experimental EDXRF del Centro de Física Atómica de la Universidad de Lisboa, también de acuerdo a lo descrito en capítulos anteriores aunque en este caso los parámetros experimentales fueron obtenidos por calibración del sistema completo mediante el uso de 3 materiales de referencia certificados (certified reference materials, CRM's) de suelos y sedimentos (NBS-1645 del National Institute of Standards and Technology, USA; BCR-143R del European Institute for Reference Materials and Measurements; y PACS-1 del United States Geological Survey). El generador de rayos X se programó a 50 kV de tensión y 20 mA de intensidad, con un tiempo de adquisición del espectro de 1000s. Cada una de estas 3 muestras certificadas, así como posteriormente las muestras del estudio, fue medida por triplicado, considerándose como resultado final el valor promedio. La comparación

entre los valores certificados y los resultados medidos experimentalmente para los CRM se puede ver en la Tabla 5.3. para los diferentes elementos considerados. Los datos nos demuestran que los resultados tienen una buena exactitud, permitiendo al sistema analizar adecuadamente este tipo de muestras.

**Tabla 5.3.** Valores determinados y certificados de Materiales de Referencia Certificados (NBS 1645, BCR 143R y PACS-1). La desviación estándar fue calculada a partir de 3 medidas diferentes.

Tipo	Código CRM	Fuente		K <sub>2</sub> O (%)	CaO (%)	TiO <sub>2</sub> (%)	Cr (%)	MnO (%)
River sediment	NBS 1645	NIST	Certificado	1.52 ± 0.01	-	-	2.96 ± 0.03	0.10 ± 0.01
			EDXRF	1.49 ± 0.02	-	-	4.00 ± 0.50	0.09 ± 0.01
Sewage Sludge amended soil	BCR 143R	IRMM	Certificado	-	-	-	-	904 ± 13 (a) (a)
			EDXRF	-	0.97 ± 0.04	0.47 ± 0.025	-	950 ± 50 (a) (a)
Marine Sediment	PACS-1	USGS	Certificado	-	2.92 ± 0.12	0.7 ± 0.045	-	0.06 ± 0.01
			EDXRF	-	2.80 ± 0.10	0.65 ± 0.075	-	0.06 ± 0.01

Fe (%)	Ni (mg·kg <sup>-1</sup> )	Cu (mg·kg <sup>-1</sup> )	Zn (mg·kg <sup>-1</sup> )	As (mg·kg <sup>-1</sup> )	Sr (mg·kg <sup>-1</sup> )	Pb (mg·kg <sup>-1</sup> )
11.30 ± 0.12	46 ± 3	109 ± 19	1720 ± 70	66 ± 10	-	714 ± 28
12.00 ± 0.10	40 ± 5	112 ± 5	1730 ± 50	55 ± 10	-	750 ± 80
-	299 ± 5	130.6 ± 1.4	1055 ± 14	-	-	179.7 ± 2.1
-	298 ± 20	145 ± 30	1150 ± 50	-	-	220 ± 5
-	44 ± 10	452 ± 40	824 ± 70	211 ± 15	277 ± 50	404 ± 60
3.80 ± 0.05	35 ± 10	495 ± 35	870 ± 70	175 ± 55	320 ± 50	435 ± 55

Los sondeos continuos obtenidos en ambas campañas se analizaron con el espectrómetro de milli-EDXRF para la realización de “mappings” de los elementos metálicos de interés y la mineralogía se determinó por difracción de rayos X. El análisis de lixiviados se realizó por ICP-AES y ICP-MS.

### 5.2.2. Resultados y discusión

Un ejemplo del espectro obtenido por el espectrómetro EDXRF experimental se presenta figura 5.3. En el espectro sólo se han marcado los picos de los elementos identificados de interés en el estudio.

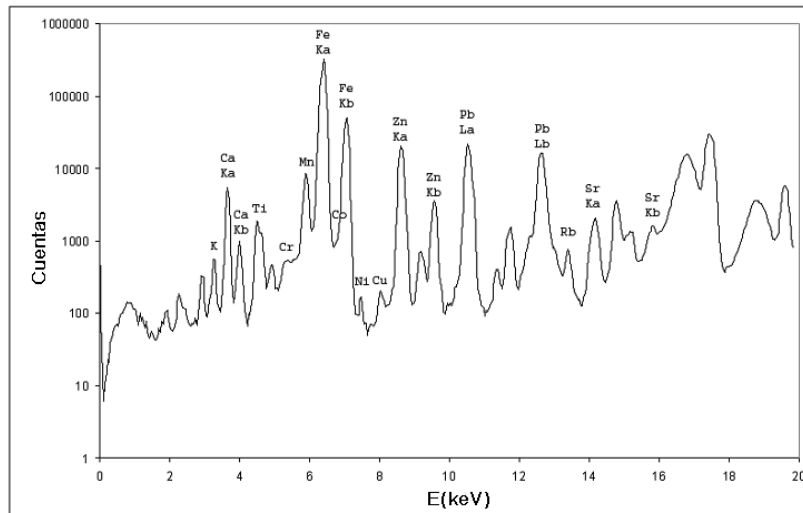


Figura 5.3. Espectro de una muestra del pantano minero de Portmán.

Los resultados de los “mappings” de distribución elemental se observan en la figura 5.4. incluyendo algunos de los metales de interés presentes en la balsa “marqués de Péjar”

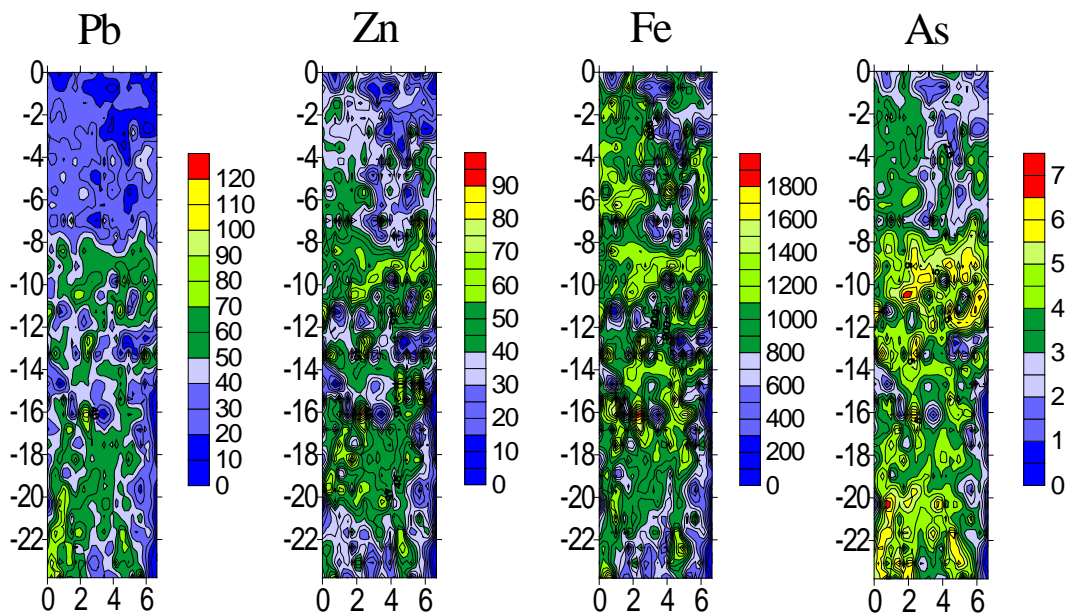


Figura 5.4. Mappings elementales obtenidos a partir del sondeo extraído de los primeros cm. del pantano de Marqués de Pejar.

El compendio de resultados se presenta en la tabla 5.4. En esta tabla también se han incluido los valores de la legislación actual sobre los contenidos en metales para la deposición de los residuos (EC, 1999; RD1481/2001). Los valores de la clase I son aquellos valores que no deberían ser sobrepasados para considerar el residuo como un residuo inerte. Si pasamos el nivel de la clase I, los residuos tienen que ser depositados

en un vertedero especial. También aparecen los valores de la clase II que son los niveles que clasificar residuos como residuos peligrosos. Hoy en día la legislación aplicable al vertido de residuos inorgánicos clasifica los residuos de acuerdo al nivel de metales y algunos otros parámetros fisicoquímicos. El contenido de los metales Cr, Ni, Cu, Zn y Pb es uno de los criterios de calificación para determinar a que clase pertenecen los residuos.

## BALSAS MINERAS DE FLOTACIÓN

**Tabla 5.4.** Concentraciones elementales de las muestras de las 2 balsas mineras: variación en profundidad y comparación con la legislación de vertederos.

Lugar	Profundidad (cm)	K (%)	Ca (%)	Ti(%)	Cr (mg·kg <sup>-1</sup> )	Mn (%)	Fe (%)	Co (mg·kg <sup>-1</sup> )	Ni (mg·kg <sup>-1</sup> )	Cu (mg·kg <sup>-1</sup> )	Zn (mg·kg <sup>-1</sup> )	Rb (mg·kg <sup>-1</sup> )	Sr (mg·kg <sup>-1</sup> )	Pb (mg·kg <sup>-1</sup> )
Balsa minera Portman	0-10	1.10 ± 0.20	6.82 ± 0.15	0.751 ± 0.033	454 ± 129	1.02 ± 0.14	26.22 ± 0.31	1864 ± 146	23 ± 1	90 ± 11	7629 ± 99	43 ± 1	171 ± 2	5582 ± 39
	10-15	0.77 ± 0.07	5.34 ± 0.07	0.747 ± 0.038	865 ± 102	0.99 ± 0.09	32.44 ± 0.43	2261 ± 30	32 ± 5	83 ± 9	10700 ± 134	27 ± 5	110 ± 2	6351 ± 145
	15-20	0.99 ± 0.15	9.87 ± 0.08	0.781 ± 0.015	523 ± 229	1.05 ± 0.13	25.42 ± 0.36	1826 ± 45	30 ± 2	93 ± 6	7911 ± 89	37 ± 1	255 ± 4	5865 ± 61
	20-25	1.05 ± 0.16	10.31 ± 0.10	0.804 ± 0.080	374 ± 38	1.25 ± 0.16	30.30 ± 0.09	2157 ± 60	41 ± 6	94 ± 9	8990 ± 9	41 ± 3	271 ± 1	6333 ± 28
	25-33	0.96 ± 0.16	9.78 ± 0.12	0.725 ± 0.077	437 ± 163	1.36 ± 0.03	27.16 ± 0.12	1858 ± 30	24 ± 1	92 ± 7	7438 ± 35	33 ± 2	244 ± 5	5158 ± 53
	33-40	1.26 ± 0.18	10.87 ± 0.15	0.745 ± 0.020	316 ± 48	1.40 ± 0.03	25.61 ± 0.18	1765 ± 41	35 ± 12	118 ± 5	7825 ± 54	44 ± 2	232 ± 4	5479 ± 49
	40-45	1.45 ± 0.07	11.26 ± 0.04	0.810 ± 0.038	249 ± 27	1.67 ± 0.01	27.58 ± 0.18	1898 ± 30	31 ± 8	122 ± 1	8442 ± 61	47 ± 3	261 ± 6	5835 ± 48
	valor medio	1.08 ± 0.14	9.18 ± 0.10	0.766 ± 0.043	460 ± 105	1.25 ± 0.08	27.82 ± 0.24	1947 ± 55	31 ± 5	99 ± 7	8419 ± 69	39 ± 2	221 ± 3	5800 ± 60
Balsa minera Marques de Pejar	0-4	2.07 ± 0.05	5.24 ± 0.04	0.414 ± 0.171	356 ± 83	0.69 ± 0.05	23.64 ± 0.18	1738 ± 74	27 ± 8	134 ± 3	7786 ± 51	92 ± 3	201 ± 7	8218 ± 156
	4-10	1.91 ± 0.04	4.48 ± 0.07	0.394 ± 0.172	367 ± 44	0.83 ± 0.04	23.01 ± 0.23	1594 ± 55	25 ± 2	138 ± 5	7834 ± 57	85 ± 2	193 ± 4	7486 ± 45
	10-15	2.96 ± 0.07	4.25 ± 0.14	0.241 ± 0.078	398 ± 74	0.41 ± 0.05	20.77 ± 0.14	1503 ± 18	25 ± 3	245 ± 14	8299 ± 62	161 ± 1	305 ± 3	12638 ± 95
	15-20	2.32 ± 0.02	5.72 ± 0.13	0.313 ± 0.108	534 ± 222	0.41 ± 0.01	21.82 ± 0.13	1562 ± 77	30 ± 6	205 ± 9	8970 ± 37	130 ± 3	274 ± 4	14852 ± 140
	20-25	2.76 ± 0.12	3.17 ± 0.03	0.287 ± 0.089	535 ± 170	0.22 ± 0.03	17.16 ± 0.19	1175 ± 34	21 ± 2	240 ± 5	6047 ± 45	153 ± 5	318 ± 3	16167 ± 96
	25-30	1.95 ± 0.01	6.27 ± 0.03	0.250 ± 0.024	600 ± 189	0.52 ± 0.08	23.87 ± 0.20	1648 ± 67	35 ± 4	221 ± 8	7818 ± 25	101 ± 2	257 ± 3	14676 ± 46
	30-35	1.62 ± 0.04	5.74 ± 0.03	0.131 ± 0.038	553 ± 206	0.68 ± 0.01	24.08 ± 0.15	1658 ± 39	30 ± 3	174 ± 6	5957 ± 21	76 ± 1	221 ± 3	9381 ± 70
	35-40	2.53 ± 0.18	4.01 ± 0.06	0.232 ± 0.023	564 ± 170	0.37 ± 0.03	24.01 ± 0.17	1749 ± 95	28 ± 5	285 ± 6	8485 ± 53	135 ± 4	270 ± 3	13150 ± 65
	40-45	2.68 ± 0.08	4.82 ± 0.10	0.240 ± 0.048	332 ± 47	0.36 ± 0.03	18.41 ± 0.15	1255 ± 27	24 ± 2	247 ± 6	8486 ± 115	149 ± 2	251 ± 6	14065 ± 122
45-50	2.41 ± 0.06	7.60 ± 0.06	0.278 ± 0.040	427 ± 126	0.57 ± 0.05	21.08 ± 0.13	1451 ± 82	20 ± 2	219 ± 3	8362 ± 70	124 ± 7	354 ± 1	13092 ± 95	
valor medio	2.32 ± 0.07	5.13 ± 0.07	0.248 ± 0.053	467 ± 133	0.51 ± 0.04	21.79 ± 0.17	1533 ± 57	27 ± 4	211 ± 7	7804 ± 54	121 ± 3	264 ± 4	12373 ± 93	
Legislación vertederos	Clase I	-	-	-	3000	-	-	-	2000	6000	8000	-	-	2000
	Clase II	-	-	-	50000	-	-	-	####	60000	75000	-	-	50000



En el caso de las muestras estudiadas, las concentraciones de Cr, Ni y Cu se encuentran por debajo de los valores límite de la clase I. Para el Zn tenemos una situación diferente debido a que los valores promedio sobrepasan ligeramente el nivel límite de dicha clase y en el caso de Pb tenemos valores muy elevados en un rango de 5500 a 15000 mg·kg<sup>-1</sup>, por lo que deben ser considerados de clase II. Aunque estos residuos pueden ser incluidos en la clase II y depositados en vertederos controlados, deben realizarse estudios adicionales de lixiviación para determinar el riesgo potencial del vertido.

Los resultados químicos obtenidos permiten apreciar una relativa homogeneidad en profundidad. Sin embargo, la comparación de ambas balsas de residuos permite apreciar que el pantano de Marqués de Pejar está más enriquecido en Pb que el de Portmán. Esto es debido a los procesos de extracción y concentración del mineral y los intereses económicos del beneficio minero más que a la ley mineral en las materias primas originales, que esencialmente son las mismas.

A partir de los resultados obtenidos para el sondeo continuo utilizando el equipo de milli-EDXRF y los resultados obtenidos para cada uno de los puntos evaluados para la realización del mapeo elemental, se aplicaron rutinas de análisis estadístico multivariante. En primer lugar se calcularon los parámetros descriptivos estadísticos para los elementos medidos (ver tabla 5.5.).

**Tabla 5.5.** Parámetros de estadística descriptiva para todos los elementos evaluados en el sondeo en continuo de milli-EDXRF. (Los valores de Media, mínimo, máximo y desviación estándar están medidos en cps)

Marques						
	N válido	Media	Mínimo	Máximo	Desv. Est.	COV (%)
Ca	864	33.04	2.77	99.19	19.58	59
Ti	864	13.50	2.74	26.44	5.19	38
Mn	864	31.90	4.23	208.31	20.69	65
Fe	864	868.15	97.63	1591.02	334.82	39
Zn	864	37.98	4.92	72.54	14.35	38
As	864	3.62	0.73	6.79	1.26	35
Rb	864	5.28	0.78	11.53	1.79	34
Sr	864	5.64	0.98	12.39	1.85	33
Zr	864	4.24	0.93	7.57	1.26	30
Sn	864	1.22	0.04	2.52	0.39	32
Pb	864	39.97	5.94	88.50	15.79	40

El análisis factorial realizado con los datos de la balsa de Marqués de Pejar muestra que solamente hay 2 factores de importancia. El primero de ellos, explicando el

60 % de la varianza total tiene altas cargas de Pb, As y Rb y cargas importantes de Zn. El segundo factor que más varianza nos explica tiene altas cargas de Ti, Mn, Fe y Zn. En este caso, el factor 1 representa claramente los elementos extraídos de la mineralización que son depositados en la balsa minera. Debido al proceso de concentración, las cantidades de Pb y Zn que permanecen en los residuos están relacionadas. Además, el factor 2 representa la unión de los óxidos de hierro, presentes en el material original, al mineral que es beneficiado. Esto ocurre porque el proceso de extracción del Zn está ligado al proceso de enriquecimiento de estos elementos. (Ver tabla 5.6.)

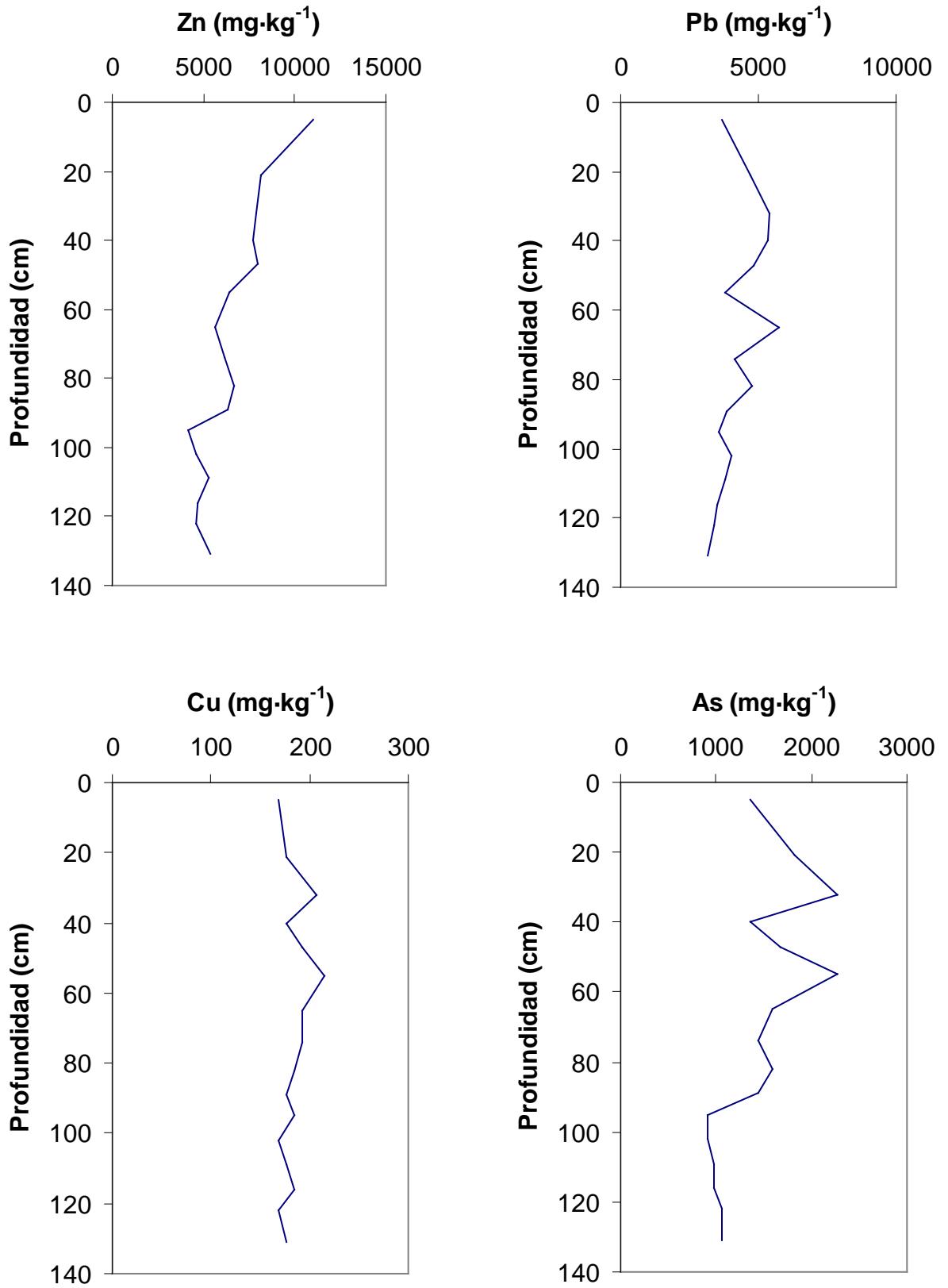
**Tabla 5.6.** Parámetros estadísticos fruto del análisis factorial con los 864 análisis realizados por millie-EDXRF en el sondeo continuo de la balsa minera de Marqués de Pejar.

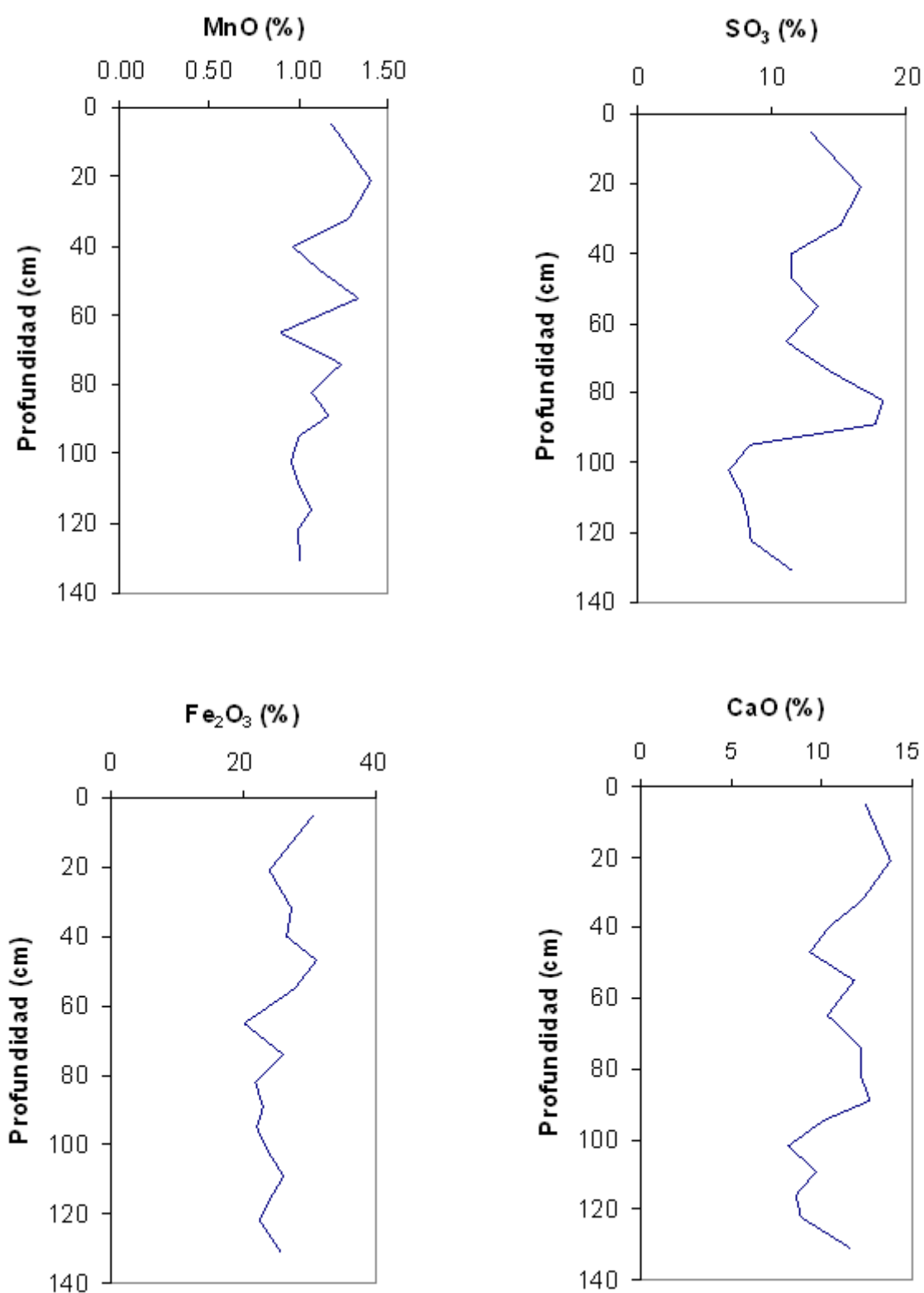
Marques				
	Eigenvalue	% Total de varianza	Eigenvalue acumulado	% acumulado de varianza
1	6.80	61.83	6.80	61.83
2	1.39	12.59	8.19	74.43
3	0.89	8.07	9.07	82.49

Marques			
	Factor 1	Factor 2	Factor 3
Ca	0.15	0.46	<b>0.79</b>
Ti	0.36	<b>0.85</b>	0.26
Mn	-0.01	<b>0.91</b>	0.15
Fe	0.35	<b>0.86</b>	0.25
Zn	0.58	<b>0.72</b>	0.18
As	<b>0.89</b>	0.25	0.16
Rb	<b>0.82</b>	0.17	0.34
Sr	0.30	0.15	<b>0.84</b>
Zr	0.56	0.41	0.44
Sn	0.56	0.28	0.47
Pb	<b>0.86</b>	0.25	0.15

Los valores de lixiviación de metales al someter las muestras de la primera campaña al método DIN 38414-S4, permiten apreciar unos valores bastante bajos, en comparación con la normativa legal de la OMS (WHO, 2004) para agua potable. El único caso en que se presentan valores anómalos es el de la balsa de Marqués de Pejar donde se sobrepasan los  $10 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  de Pb establecidos como valor límite en el Real Decreto 1481/2001 del Estado español y el Decret 1/1997 de la Generalitat de Catalunya, con unas tasas de lixiviación de  $60 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ .

La variación de los contenidos elementales totales de algunos metales y de otros elementos en la balsa minera de Portmán, se presentan en los gráficos de la figura 5.5.





**Figura 5.5.** Perfil en profundidad de los metales en el sondeo discontinuo de sedimentos extraído en la balsa minera de Portmán.

Como aspectos más destacables de los contenidos elementales en profundidad hay que resaltar que el Zn sobrepasa en la parte superior del perfil los  $8000 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ . La parte superior está enriquecida en dicho elemento, posiblemente en relación a la presencia de eflorescencias. La lixiviación del Zn no es elevada (inferior a  $1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) muy posiblemente debido al pH neutro determinado en el test de lixiviación (varía entre 6.5 y 7.5). En cuanto al Pb total, no sólo sobrepasamos los  $2000 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  establecidos por el Real Decreto 1481/2001 para considerar dicha balsa como residuos no inertes sino que sobrepasan los  $5000 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  para considerar dichos acúmulos como residuos de carácter peligroso. Al igual que en el caso de Zn, el Pb no muestra valores importantes de lixiviación al realizar el test DIN 38414-S4.

Las concentraciones de Cu son superiores a la media cortical (Rudnick & Gao, 2004; establecido en  $28 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ). En este caso tenemos niveles cercanos a los  $200 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  a lo largo de toda la columna. El As se encuentra también en concentraciones muy elevadas en un rango desde unos  $1000 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  hasta unos  $2000 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ . Estos niveles están muy por encima del valor promedio ( $4.8 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  en Rudnick y Gao, 2004) y relacionados con la abundancia de piritas arsenicales en los yacimientos del distrito minero de Cartagena-La Unión. La lixiviación de este elemento es bastante escasa y al hacer el análisis de los lixiviados DIN 38414-S4 los valores son siempre inferiores al límite de detección del ICP-MS.

### **5.2.3. Conclusiones**

Los métodos de análisis basados en EDXRF permiten realizar un análisis rápido para la determinación de metales presentes en las balsas de residuos mineros. Dichos análisis pueden ser aplicados sobre muestra discreta o realizados en sondeos por barrido continuo lo que nos permite observar la distribución en profundidad o su extensión lateral.

Los resultados de EDXRF también pueden servir como guía eficaz para una rápida clasificación de los residuos conforme a la normativa legal. El uso combinado de EDXRF y test normalizados de lixiviación nos permite identificar una relativa baja transferencia del medio sólido al medio hídrico en la zona no saturada de las balsas, hecho condicionado a la presencia de carbonatos que producen un pH cerca de la

neutralidad en los ensayos de lixiviación, alejado de la típica situación de drenaje ácido de mina, habitual en muchas zonas mineras.

#### 5.2.4. Referencias

- Blowes, D. W., Jambor, J. L., 1990. The pore water chemistry and the mineralogy of the vadose zone of sulphide tailings, Waite Amulet, Quebec. *Applied Geochemistry*, 5, 327-346.
- Blowes, D. W., Jambor, J. L., Hanton-Fong, C. J., Lortie, L., Gould, W. D. 1998. Geochemical, mineralogical and microbiological characterization of a sulphide-bearing carbonate-rich gold-mine tailings impoundment, Joutel, Québec. *Applied Geochemistry*, 13, 687-705.
- Bruneel, O., Personne, J. C., Casiot, C., Leblanc, M., Elbaz-Poulichet, F., Mahler, B. J., Le Fleche, A., Grimond, P. A. D., 2003. Mediation of arsenic oxidation by *Thyomonas sp.* in acid-mine drainage (Carnoules, France). *Journal of Applied Microbiology*, 95, 492-499.
- Coleman, R.L., Wallace, B.P., 1978. Tailings disposal in Canada. In: Pickett, D.E. (Ed.), *Milling Practice in Canada*. CIM Special vol. 16. Can. Inst. Mining Metall. Petrol., Montreal, Canada, pp. 13–20.
- Conesa, H. M., Faz, A., Arnaldos, R. 2007a. Initial studies for the phytostabilization of a mine tailing from the Cartagena-La Union Mining District (SE Spain). *Chemosphere*, 66, 38-44.
- Conesa, H. M., Robinson, B.H., Schulin, R., Nowack, B. 2007b. Growth of *Lygeum spartum* in acid mine tailings: response of plants developed from seedlings, rhizomes and at field conditions. *Environmental Pollution*, 145, 700-707.
- Decret 1/1997, de 7 de gener de 1997, sobre la disposició del rebuig en dipòsits controlats. Generalitat de Catalunya. 1997. (en catalán)
- Dudka, S., & Adriano, D. C. 1997. Environmental impacts of metal ore mining and processing: A review. *Journal of Environmental Quality*, 26, 590–602.

EC, Directive of European Parliament and of the Council 1999/31/EC, Brussels, Belgium, 1999.

García, C. 2004. "Impacto y riesgo ambiental de los residuos minero-metalúrgicos de la sierra minera de Cartagena-La Unión". Tesis doctoral. Universidad Politécnica de Cartagena. 424 pp.

Gonzalez-Fernandez, O., Queralt, I., Carvalho, M.L., Garcia, G. 2007. Elemental analysis of mining wastes by energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF). *Nuclear Instruments and Methods B*, 262, 81-86.

Gunsinger, M. R., Ptacek, C. J., Blowes, D. W., Jambor, J. L. 2006. Evaluation of long-term sulphide oxidation processes within pyrrhotite-rich tailings, Lynn Lake, Manitoba. *Journal of Contaminant Hydrology*, 83, 149-170.

Henriques F.S. & Fernandes, J.C. 1991. Metal uptake and distribution in rush (*Juncus conglomeratus* L.) plants growing in pyrites mine tailings at Lousal, Portugal, *Science of the Total Environment*, 102, 253–260.

IGME (Instituto Geológico y Minero de España). 1974. *Inventario Nacional de Balsas y Escombreras*. Murcia.

IGME (Instituto Geológico y Minero de España). 1986. *Inventario Nacional de Balsas y Escombreras*. Murcia.

McGregor, R. G., Blowes, D. W., 2002. The physical, chemical and mineralogical properties of three cemented layers within sulphide-bearing mine tailings. *Journal of Geochemical Exploration*, 76, 195-207.

Moncur, M. C., Ptacek, C. J., Blowes, D. W., Jambor, J. L. 2005. Release, transport and attenuation of metals from and old tailings impoundment. *Applied Geochemistry*, 20, 639-659.



- Tornell, A., Bayo, J., Moreno, J., Angosto, J.M., Moreno-Clavel, J. 2000. Particulate matter and heavy metals in the atmospheric aerosol from Cartagena, Spain. *Atmospheric Environment* 34, (29-30), 5161-5167.

Morin, G. & Calas, G. 2006. Arsenic in soils, mine tailings, and former industrial sites. *Elements*, 2, 97-101.

NRCS (Natural Resources Conservation Services) 2004. Soil Survey Laboratory Methods Manual. Version 4.0. Soil Survey Investigations report N° 42. 735pp. <<http://soils.usda.gov/technical/lmm/>> (Consultado en noviembre de 2005).

Real Decreto 1481/2001, de 27 de diciembre, por el que se regula la eliminación de residuos mediante depósito en vertedero, 2001, Gobierno de España.

Rudnick, L., Gao, S., 2004. Composition of continental crust. In: Holland, H.D., & Turekian, K.K. *Treatise on Geochemistry*. Pp. 1-64. Elsevier books 2004.

Schippers, A., 2004. Biogeochemistry of metal sulphide oxidation in mining environments, sediments and soils. In: Amend, J.P., Edwards, K.J., Lyons, T.W. (Eds.) *Sulfur Biogeochemistry – Past and present*. Special Paper 379. Geological Society of America, pp. 49-62.

Sociedad Minera y Metalúrgica de Peñarroya-España. S.A. 1984. Informe anual de actividades de la Sociedad Minera y Metalúrgica de Peñarroya-España.

Tordoff, G. M., Baker, A. J. M., Willis, A. J. 2000. Current approaches to the revegetation and reclamation of metalliferous mine wastes. *Chemosphere*, 41, 219-228.

Tuovinen, O. H., Bhatti, T. M., Bigham, J. M., Hallberg, K. B., Garcia Jr., O., Lindström, E. B. 1994. Oxidative dissolution of arsenopyrite by mesophilic and moderately thermophilic acidophiles. *Applied Environmental Microbiology*, 60, 3268-3274.

World Health Organization. 2004. Guidelines for Drinking-water quality. 515 pp.



### 5.3. Deposición de residuos mineros en el mar: El caso de la bahía de Portmán

En el año 1957 se prohibió el vertido de los lodos de flotación en las ramblas, pero no finalizó el depósito de los otros tipos de residuos mineros a los cauces o cabeceras de las ramblas. A partir de dicho año se inicia de forma paulatina el vertido de lodos en la bahía de Portmán (Figura 5.6). Inicialmente este vertido se realizó por medio de un conducto de 300 mm de diámetro enterrado en la playa, con el extremo libre ubicado por debajo del nivel del mar, alejado de la línea de costa, por el que se vertían 3000 t/día de lodos. En el año 1967 se cambia la forma de vertido con una tubería en la parte del extremo, vertiendo 335 m<sup>3</sup>/h de lodos (González, I. y Baños, P. 1987) procedentes del lavadero de mineral existente en la población de Portmán, conocido como Lavadero Roberto.



**Figura 5.6.** Vista de la Bahía de Portmán en 1960 en la época en la que se empezaron a verter lodos desde el Lavadero Roberto (extraído de [www.fotocartagena.com](http://www.fotocartagena.com))

Un mal diseño en el plan de vertido y un erróneo cálculo de las corrientes marinas de la zona comportaron que los residuos, que supuestamente debían dispersarse hacia la zona de plataforma marina, fuesen redepositados en la bahía. Cuando hubo constancia del fenómeno, ya no había posibilidad de evitar la magnitud del desastre, a causa de las ingentes cantidades de lodos vertidas durante los años de producción de concentrados minerales. Los 25 Mm<sup>3</sup> de lodos vertidos al Mar Mediterráneo, procedentes de la actividad del lavado y concentración de mineral han colmatado por completo la bahía de Portmán (Figura 5.7.) sepultando la playa original y creando

playas artificiales en las bahías de Portmán y Gorguel, de unos 0.8 y 0.2 km<sup>2</sup> respectivamente.



**Figura 5.7.** Vista de la Bahía de Portmán (Noviembre 2005)

A principios de los años 1980' se realizó un estudio de los efectos de la progresiva colmatación de la bahía de Portmán por parte del Instituto Oceanográfico Español (IEO, 1984). En este estudio se recogieron muestras de sedimentos de la bahía en la época en la cual aún funcionaba el lavadero Roberto. El estudio indica concentraciones diferenciales en el transecto perpendicular a la línea de costa. Las concentraciones de cadmio alcanzan valores de 10 mg·kg<sup>-1</sup>, los de zinc hasta los 10000 mg·kg<sup>-1</sup> y plomo hasta 3000 mg·kg<sup>-1</sup>. Un estudio posterior (Deheyn, D., et al, 2000) determinó valores parecidos para el cadmio, mientras que para plomo y zinc las concentraciones promedio determinadas son algo menores.

En la última década han sido discutidos diversos planes para la recuperación de la zona de Portmán por parte de las autoridades responsables de la región. Ello ha originado la realización de nuevos estudios e investigaciones acerca de los niveles de concentración y del riesgo ambiental que podría derivarse de las acciones de movilización de los sedimentos de colmatación de la bahía.

En 2008 se publicaron dos trabajos por parte del Departamento de Química de la Universidad de Murcia (Martínez-Sánchez, et al. 2008a & 2008b) identificando la mineralogía de los lodos, los metales pesados presentes así como los residuos de los compuestos químicos utilizados en el proceso de flotación mineral. Estos estudios junto

con otros previamente hechos en la zona (Navarro, M.C., 2004; García Rizo, C. et al, 1999) permitieron caracterizar los residuos y su peligrosidad ambiental. El objetivo principal de los estudios publicados en 2008 consistía en una evaluación de la movilidad natural y potencial de As, Pb y Zn de los sedimentos de la Bahía de Portmán. Los valores de Zn y Pb determinados son similares a los del estudio de Deheyn et al, 2000. Los niveles de As, probablemente asociado al Pb, son elevados con valores alrededor de 2000 mg·kg<sup>-1</sup>. Por último, se realizaron cuatro extracciones simples: con agua milli-Q para extraer la parte relativamente lábil y potencialmente disponible; con 0.1 N HNO<sub>3</sub> donde extraemos los metales coprecipitados en los oxihidróxidos y los carbonatos; con citronita y ditionita que moviliza los metales que tenemos en los óxidos de hierro y aluminio y complejos orgánicos.

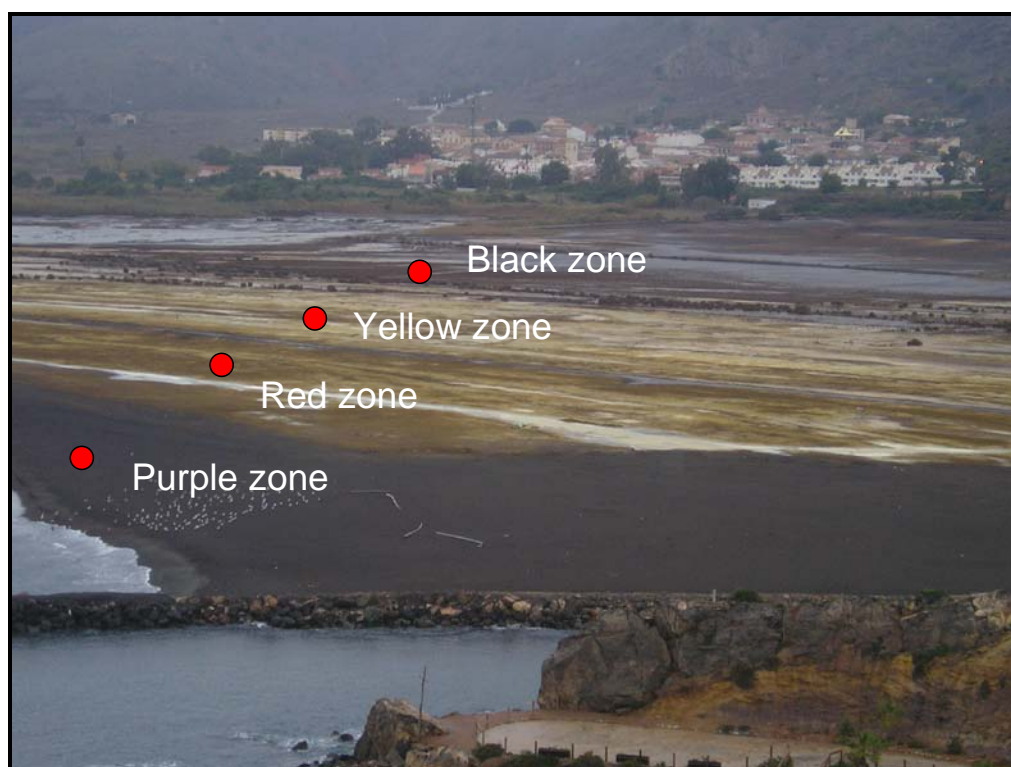
A partir de experiencias sencillas de extracción y lixiviación, el estudio concluye que la mineralogía es el factor que más influencia la movilidad de los metales estudiados en estos sedimentos. La formación de jarosita inmoviliza los metales estudiados (Pb, Zn y As) incluso a niveles de pH bajos, cuando esta fase es la dominante en el material. En cambio con otras muestras donde predominan carbonatos, la lixiviación de metales pesados es superior, especialmente si el pH de la solución disminuye. La presencia de otras fases, como sulfuros, en algunos sedimentos implica una posibilidad de oxidación de dichos materiales con riesgo de movilización de metales hacia el medio ambiente circundante. El estudio concluye que la aplicación de algunos compuestos estabilizantes y medidas de recuperación “in situ” podrían ser las acciones más efectivas para el tratamiento de estos residuos.

Con estos datos previos se procedió al estudio de sedimentos de la bahía de Portmán, para estudiar la composición química total, así como la presencia de metales pesados, en las diversas zonas identificadas y también en profundidad.

### **5.3.1. Tipología de los sedimentos**

En la bahía de Portman se distinguen diferentes materiales depositados por medio de coloraciones características. Se realizaron muestreos en profundidad por medio de sonda manual (Eijkelkamp), en zonas de coloración superficial identificable (ver Fig. 5.3.2). Las muestras se recogieron en cuatro zonas (Figura 5.8.) con coloración característica de los lodos superficiales: a) negra (muestras Black), b) amarillenta (muestras Bellow), c) rojiza (muestras red) y d) purpúrea (muestras purple). En la zona

purple al ser la más cercana al agua sólo se recogió una muestra superficial. En la zona Red se recogieron 3 muestras hasta una profundidad de 42 cm. En la zona Yellow se observó la aparición de eflorescencias superficiales (también muestreadas) y se recolectaron 4 muestras hasta unos 60 cm de profundidad. Finalmente en las zonas de coloración superficial negruzca (Black) se recogieron 5 muestras alcanzando una profundidad de algo más de 60 cm.



**Figura 5.8.** Diferentes zonas muestreadas en los residuos mineros que colmatan la Bahía de Portmán.

### 5.3.2. Análisis elemental de los sedimentos

Los resultados del análisis elemental ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) para las cuatro zonas muestreadas a diferentes profundidades se presentan en las siguientes tablas.

**Tabla 5.7.** Composición elemental de las diferentes muestras de la zona “black”. Valores en  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ .

	0-15 cm	15-24 cm	24-35 cm	35-47 cm	47-60 cm
Na	3710	3265	2597	3635	5565
Mg	20540	25430	23470	22190	24830
Al	17150	22130	19800	18790	20540
Si	52270	62530	62070	56000	61600
P	155	185	275	190	270
S	59600	35080	35320	49200	39040
Cl	2800	2500	1800	2200	2100

K	1410	2220	1495	1660	1900
Ca	23070	32140	21710	21070	24710
Ti	660	780	900	720	780
Cr			60	75	
Mn	16810	16580	11390	10845	10690
Fe	411110	422660	440580	428050	430570
Co	730	810	960	945	820
Cu	390	265	340	360	310
Zn	11170	10285	13260	13180	11400
As	4150	1820	2270	2420	1590
Sr	60	95	65	40	60
Sb	390	270	360	360	325
Ba	430	480	680	600	410
Pb	5090	3650	3220	3310	3035

**Tabla 5.8.** Composición elemental de las diferentes muestras de la zona “yellow”.

Valores en  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ .

	<b>Eflorescencias</b>	<b>0-20 cm</b>	<b>20-38 cm</b>	<b>38-46 cm</b>	<b>46-54 cm</b>
Na	66850	41100	37390	28420	27820
Mg	35200	2100	2330	4060	4890
Al	7465	7250	4080	5665	5820
Si	18290	37520	32430	38870	34020
P	150	120	130	270	290
S	188200	154000	134400	140000	132800
Cl	10800	2800	2100	1900	1600
K	2240	5290	3340	5775	5875
Ca	33000	13000	1840	12930	8790
Ti	600	720	780	840	780
Cr	80			60	75
Mn	2160	290	400	635	570
Fe	187670	297640	350420	323960	345240
Co	370	540	600	575	630
Cu	240	185	250	265	300
Zn	2660	600	1860	2250	2555
As	1210	1360	2500	4460	6260
Sr	180	120	70	190	170
Zr		40			
Sn			185		
Sb		285	660	285	375
Ba				370	
Pb	1090	4180	13550	8030	9080

**Tabla 5.9.** Composición elemental de las diferentes muestras de las zonas “red” y “purple”. Valores en  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ .

	<b>Red</b>			<b>Purple</b>
	<b>0-15 cm</b>	<b>15-35 cm</b>	<b>35-42 cm</b>	
Na	33390	32200	19220	37540
Mg	1730	2180	3235	11510
Al	4980	6250	11330	4340
Si	30520	29870	56930	16800
P	120	95	85	135
S	137200	128800	123600	138800

Cl	890	710	770	23000
K	5680	3400	3620	15930
Ca	1790	5950	23790	1640
Ti	780	720	1200	460
Cr			65	50
Mn	350	610	850	760
Fe	357000	369040	324450	325850
Co	535	630	580	610
Cu	170	190	220	270
Zn	760	1490	1940	3360
As	1440	900	2200	9775
Sr	55	50	95	70
Sn	275	210	220	
Sb	385	375	325	600
Pb	7075	7390	4995	10770

### 5.3.3. Test de lixiviación

En las siguientes tablas se muestran los resultados de la realización de tests de lixiviación según el procedimiento normalizado DIN 38414-S4. Los valores se expresan en contenidos “lixiviables” calculados a partir de las determinaciones realizadas mediante análisis por ICP-AES y análisis por ICP-MS.

**Tabla 5.10.** Composición elemental de los lixiviados obtenidos de aplicar el procedimiento DIN 38414-S4 a las muestras de la zona “black”.

	0-15 cm	15-24 cm	24-35 cm	35-47 cm	47-60 cm
Na (1)	125	130	82	71	73
Mg (1)	26	30	25	23	19
Al (1)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Si (1)	1.99	2.37	3.14	3.89	3.21
P (1)	0.11	0.09	0.06	0.12	0.03
S (1)	271	393	155	126	113
Cl	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
K (1)	12.43	15.88	10.64	8.13	8.72
Ca (1)	282	427	147	114	109
Ti (2)	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Cr (2)	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Mn (2)	231	35	406	3489	788
Co (2)	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Cu (2)	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Zn (1)	0	0	0	0	0
As (2)	<LD	<LD	<LD	4	<LD
Sr (2)	922	1066	481	439	365
Zr (2)	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Sn (2)	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Sb (2)	<LD	<LD	<LD	5.82	6.12
Ba (1)	0.01	0.00	0.01	0.02	0.01
Pb (2)	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD

(1) ICP-AES, valores en  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$

(2) ICP-MS, valores en  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$

n.d. no determinado

<LD: inferior al límite de detección



**Tabla 5.11.** Composición elemental de los lixiviados obtenidos de aplicar el procedimiento DIN 38414-S4 a muestras de la zona “yellow”.

	<b>Eflorescencias</b>	<b>0-20 cm</b>	<b>20-38 cm</b>	<b>38-46 cm</b>	<b>46-54 cm</b>
Na (1)	2940	165	90	75	70
Mg (1)	1600	80	45	45	40
Al (1)	180	11	5	6	6
Si (1)	0.43	1.93	1.72	2.76	3.90
P (1)	0.89	0.16	0.00	0.13	0.13
S (1)	6660	685	455	600	610
Cl	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
K (1)	<LD	0.59	0.69	1.50	0.97
Ca (1)	420	590	420	580	595
Ti (2)	25	<LD	<LD	<LD	<LD
Cr (2)	130	7	<LD	5	<LD
Mn (2)	133000	15550	8230	8693	9345
Fe (1)	1810	18	9	27	21
Co (2)	1120	75	35	37	33
Cu (2)	3770	300	100	305	310
Zn (1)	200	34	16	18	19
As (2)	9100	29	26	220	465
Sr (2)	1025	665	705	790	790
Zr (2)	<4	<4	<4	<4	<4
Sn (2)	<4	<4	<4	<4	<4
Sb (2)	7.67	32.46	10.99	23.26	8.30
Ba (1)	0.07	0.01	0.02	0.01	0.01
Pb (2)	4.70	25.1	10.2	6.66	7.90

(1) ICP-AES, valores en mg·kg<sup>-1</sup>

(2) ICP-MS, valores en µg·kg<sup>-1</sup>

n.d. no detectado

<LD: inferior al límite de detección

**Tabla 5.12.** Valores de contenidos elementales en los lixiviados obtenidos de aplicar el procedimiento DIN 38414-S4 a las muestras de la zona “red” y la muestra “purple”.

	<b>Red</b>			<b>Purple</b>
	<b>0-15 cm</b>	<b>15-35 cm</b>	<b>35-42 cm</b>	
Na (1)	11	6	7	465
Mg (1)	40	75	68	60
Al (1)	20	37	40	2
Si (1)	1.74	2.75	3.51	4.90
P (1)	0.57	0.69	0.74	0.33
S (1)	450	715	1017	158
K (1)	0.82	1.02	0.87	3.48
Ca (1)	122	320	557	27
Ti (2)	<4	<4	6	<4
Cr (2)	23	27	32	<4
Mn (2)	17790	35760	25710	6970
Fe (1)	190	236	286	99
Co (2)	55	90	95	11
Cu (2)	133	203	208	71
Zn (1)	19	41	29	12
As (2)	79	129	145	451

Sr (2)	81	255	453	419
Zr (2)	<4	<4	<4	<4
Sn (2)	<4	<4	<4	<4
Sb (2)	<4	<4	<4	9.89
Ba (1)	0.02	0.03	0.02	0.02
Pb (2)	<4	4.36	<4	294.10

(1) ICP-AES, valores en  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$

(2) ICP-MS, valores en  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$

n.d. no detectado

<LD: inferior al límite de detección

En la tabla 5.13. se pueden observar los diferentes valores de Eh, pH y de conductividad medidos para las diferentes muestras (NRCS, 2004), así como los valores de pH y conductividad al inicio y finalización del test DIN 38414-S4.

**Tabla 5.13.** pH, conductividad y potencial redox de las muestras de la bahía de Portmán. Los valores de pH y conductividad del test DIN 38414-S4 que están a la derecha son los iniciales (15 min) y los de la izquierda los finales.

Profundidad (cm)	Muestra	DIN38414-S4				pH 1:2.5	Conductividad (microS) 1:5	Eh
		pH	Conductividad (microS)	pH	Conductividad (microS)			
<b>Black</b>								
0-15	PPN-1	6.43	944	6.82	1571	6.4	1652	245
15-24	PPN-2	6.55	1055	7.15	1919	6.7	2540	238
24-35	PPN-3	6.38	514	7.25	1965	6.72	1291	248
35-47	PPN-4	6.32	564	7.08	888	6.48	1246	244
47-60	PPN-5	6.44	483	7.37	834	6.55	1198	236
<b>Yellow</b>								
	PAEF	2.53	13790	2.33	18210	2.47	29900	487
0-20	PAM-1	3.24	2020	3.06	2980	2.82	5420	431
20-38	PAM-2	3.51	1096	3.29	2150	3	3000	400
38-46	PAM-3	3.34	1749	3.05	2570	2.94	2950	412
46-54	PAM-4	3.31	2230	3.02	2620	2.97	3420	399
<b>Red</b>								
0-15	PPR-1	2.82	1336	2.44	2660	2.6	2180	522
15-35	PPR-2	2.81	1971	2.55	3360	2.62	3250	489
35-42	PPR-3	2.81	2230	2.35	4190	2.57	4240	523

### 5.3.4. Discusión y conclusiones

En la tabla 5.13. se puede observar que el pH de las soluciones para el test de lixiviación de muestras de sedimentos de la bahía de Portman se encuentra en un rango muy amplio de pH incluyendo desde una fuerte acidez (llegando hasta 2.4 en la zona “yellow”) a casi neutros (llegando hasta 6.8 en la zona “black”), posiblemente a causa de la influencia del agua de mar. En cuanto al potencial redox este varía de

valores oxidantes que tienen las muestras de las zonas “yellow” con valores alrededor de los 400 mV y la zona “red” y “purple” alrededor de los 500 mV a valores mucho más reductores de unos 200 mV de la zona “black”.

Estos parámetros fisico-químicos condicionan, como es lógico la lixiviación de metales desde el sedimento hacia el medio hídrico o el medio ambiente circundante. En el caso de las muestras estudiadas es posible identificar que a pesar de los contenidos relativamente parecidos para muchos metales la lixiviación de metales es mucho mayor en las muestras de coloraciones amarillas y rojizas que para las muestras de coloraciones oscuras y negras. Los análisis de la mineralogía nos revelan que las zonas de coloraciones negras están compuestas mayoritariamente por óxidos de hierro más estables químicamente que otras fases sulfatadas presentes en las muestras de tonalidades rojizas y amarillentas. Ello provoca que para algunos metales la lixiviación es baja en dichas muestras, a pesar de un contenido alto.

Los test de lixiviación de las muestras nos revelan unos altos valores en la lixiviación de manganeso, cobalto, arsénico, antimonio y plomo en los sedimentos de coloraciones amarillentas. La aplicación de medidas de restauración paisajística o de remoción de materiales de la bahía debe realizarse de una forma discriminada, atendiendo a la tipología de los diferentes sedimentos en la prevención del riesgo de magnificar la extensión de la contaminación preexistente.

### 5.3.5. Referencias

Deheyn, D., Jangoux, M. y Warnau, M. 2000. Alteration of bioluminescence in *Amphipholis aquamat* (Ohhiuroidea: Echinodermata) by heavy metals contamination: a field study. *The science of total environment*, 247, 41-49.

DIN 38414-S4. 1984. Schlamm und Sedimente, Bestimmung der Eluierbarkeit mit Wasser. DIN Deutsches Institut für Normung, Berlin.

García Rizo, C., Martínez-Sánchez, M.J., Pérez-Sirvent, C. 1999. Environmental transfer of zinc in calcareous soils in zones near old mining sites with semi-aridic climate. *Chemosphere*, 39, 209-227.

Gonzalez, I. & Baños, P. 1987. Problemática de Portmán. Asociación de Naturalistas del Sureste. Murcia.

IEO (Instituto Español de Oceanografía). 1984. Estudio de la contaminación de la bahía de Portmán. Informe III final. Centro Oceanográfico “Mar Menor”.

Martínez-Sánchez, M.J., García-Lorenzo, M.L., Pérez-Sirvent, C., Marimón, J. 2008a. Use of marble cutting sludges to immobilize heavy metals and decrease toxicity of contaminated soils. *Fresenius Environmental Bulletin*, 17, 10 B, 1672-1678.

Martínez-Sánchez, M.J., Navarro, M.C., Pérez-Sirvent, C., Marimón, J., Vidal, J., García-Lorenzo, M.L., Bech, J. 2008b. Assessment of the mobility of metals in a mining-impacted coastal area (Spain, Western Mediterranean). *Journal of Geochemical Exploration*, 96, 2-3, 171-182.

Navarro, M.C. 2004. Movilidad y biodisponibilidad de metales pesados en el emplazamiento minero Cabezo Rajao (Murcia). Tesis doctoral, Universidad de Murcia, Murcia, España.

NRCS (Natural Resources Conservation Services) 2004. Soil Survey Laboratory Methods Manual. Version 4.0. Soil Survey Investigations report, N° 42, 735 pp.

<http://soils.usda.gov/technical/lmm/>



## 6. Conclusiones

Las tareas realizadas para abordar de manera eficaz los objetivos concretos del presente trabajo han permitido la elaboración de diversas conclusiones. Algunas de ellas tienen un rango de validez local, pero también se han realizado avances desde un punto de vista metodológico, conceptual e instrumental. Desde un punto de vista metodológico, la aproximación al conocimiento del impacto ambiental de la minería abandonada, a partir del estudio de una cuenca hidrográfica, ha resultado especialmente satisfactorio. Los aspectos más relevantes del trabajo realizado se detallan como respuesta a los objetivos inicialmente planteados.

- Determinación de la transferencia de contaminantes metálicos en las zonas de cabecera de la cuenca a suelos y vegetación.

Los trabajos de caracterización físico-química de los materiales existentes en la zona de cabecera de la cuenca, en el área mineralizada de La Crisoleja, permiten identificar la posibilidad de movilización y transferencia de plomo, en condiciones de pH básico.

La disponibilidad de metales no está en relación directa con la concentración de los mismos, y se encuentra en clara dependencia de la paragénesis mineral en que se encuentren.

El estudio de algunas plantas espontáneas desarrolladas sobre las diferentes zonas minerales identificadas, permite apreciar un comportamiento resistente a las elevadas concentraciones de metales e incluso algún comportamiento como vegetación acumuladora de metales, de potencial utilidad en la recuperación de áreas degradadas en la Sierra de Cartagena-La Unión

- Conocimiento del impacto contaminante generado por la removilización de sedimentos mineros, en el cauce medio de la cuenca.

En el cauce medio de la cuenca coexisten materiales sedimentarios producto de los procesos erosivos de la parte alta de la Sierra con aquellos sedimentos finos producto de las factorías de procesamiento mineral existentes en el área minera. En el cauce

podemos distinguir sedimento de lecho en el centro del mismo y sedimentos laterales, con un mayor grado de fijación. Las determinaciones realizadas, permiten conocer que una mayor movilización de metales hacia las partes inferiores de la cuenca se produce cuando, en eventos de lluvia, se alcanza el caudal necesario para erosionar y transportar los sedimentos laterales.

- Evaluación de la extensión del impacto de los sedimentos mineros en la llanura aluvial y de la transferencia de metales a vegetación en el curso bajo de la rambla.

Los datos geoquímicos de las muestras de sedimentos aluviales en la parte baja de la cuenca han permitido determinar la existencia de 160 cm de sedimentos de indudable origen minero. No se ha podido hacer ningún ensayo de datación por la falta de sedimentos idóneos para ello. La distribución de metales en profundidad es irregular condicionada por los ritmos y tipología de los vertidos hacia la rambla y por los procesos postdeposicionales en la zona no saturada de la llanura aluvial.

El análisis de vegetación existente en la zona aluvial, corrobora los datos de transferencia a biota determinados en la zona de cabecera, confirmando el papel de planta hiperacumuladora de *Piptatherum milliaceum* de potencial aplicación en trabajos de restauración de la zona de impacto minero.

- Determinación de la influencia de los microorganismos en la movilidad/retención de metales en la zona no saturada anóxica de la llanura aluvial, en las proximidades al Mar Menor.

Las técnicas de replicación utilizadas no ofrecieron unos resultados altamente satisfactorios. A pesar de ello, se demuestra la posibilidad de extracción de ADN así como la identificación de microorganismos de influencia potencial en el transporte y/o retención de metales. Una reformulación y adecuación de los materiales y procedimientos utilizados para tal fin es necesaria para obtener unos mejores resultados.

La presencia de bacterias implicadas en los procesos de óxido-reducción de manganeso se localiza en los mismos niveles con altas concentraciones de metales pesados y materia orgánica de tipo sapropel, lo que sugiere una cierta implicación en los procesos de retención de esos metales.



- Adecuación de técnicas no invasivas de fluorescencia de rayos X al estudio de análisis de metales y su distribución en espacios mineros

Se ha probado exitosamente la aplicación de técnicas de fluorescencia convencional (WDXRF) al análisis de aguas mineras. El análisis de dichas aguas es dificultoso por otras técnicas de vía húmeda, debido a la considerable presencia de azufre y cloro y a un excesivo nivel de metales, lo que implica unas diluciones elevadísimas, con el considerable riesgo de error analítico.

El estudio de la distribución de metales en sondeos cortos de suelos y sedimentos superficiales se realizó directamente en los mismos, adaptando un equipo de microfluorescencia de rayos X, con realización de perfiles verticales y mapping del sondeo.

- Uso de técnicas de tomografía eléctrica para la definición del impacto de la contaminación en el subsuelo de la llanura aluvial

Los estudios de tomografía eléctrica realizados en la llanura aluvial nos permiten identificar, a pesar de una correlación no excesivamente elevada, los diferentes niveles resistivos y asociarlos con las propiedades del subsuelo. Las experiencias realizadas en la Rambla de las Matildes, donde se intercalan niveles de sedimentos mineros con restos de residuos de fundición, permiten una clara identificación de cada una de las tipologías por el contraste ofrecido entre los perfiles de resistividad y los de polarización inducida.

Aparte de estas conclusiones de carácter general, los trabajos realizados en esta tesis han generado diversas publicaciones en revistas científicas indexadas SCI, con revisión por pares, donde se detallan algunas otras conclusiones de carácter más específico. Dichas publicaciones se presentan como anexo en este volumen.



## Agradecimientos

This research was made in the framework of the projects CGL2004-05963-C04, CGL2007-66861-C04 and CSD2006-00044 of the Spanish National Research Programme. I also acknowledge a research grant from the Spanish government BES2005-6810.

Es complicado escribir estas páginas, y mira que en estos últimos 6 años he escrito mucho. Durante estos 6 años he cambiado muchas ideas y muchas convicciones aparte de disfrutar con una de las cosas que más me apasionan en mi vida, la ciencia. Todo esto no habría sido posible sin la colaboración y la ayuda de muchas personas a las cuales intentaré dedicar unas breves líneas.

Primer de tot, vull donar les gràcies al Dr. Ignasi Queralt, el meu director i guia espiritual de la tesi. Probablement sense ell mai hauria arribat a aquest moment. Gràcies Ignasi per tot el temps dedicat i per totes les oportunitats que m'has donat de gaudir i d'aprendre sobre XRF i sobre geoquímica. A més de les xerrades de la vida.

Moltes gràcies també a la Dra. Eva Marguí, incansable treballadora i els darrers anys companya de despatx a l'Almera i ara tota una professora a la UdG. Merci per les xerrades i totes les ajudes a l'hora d'escriure.

També vull donar gràcies a l'Àfrica Pitarch, companya de despatx i d'alegries i tristors en el treball.

Finalmente, para no dejarme a nadie del LARX dar muchas gracias a Antonio Jurado por todos los buenos momentos, las risas y sobretodo por los días pasados en Cartagena recogiendo muestras que creo que no olvidará nunca.

También dar las gracias a Mercedes Ovejero y Marta Rojas por compartir despacho e inquietudes conmigo durante determinados momentos de la tesis.

No me lo puedo donar sino a gradecieme a varios técnicos de l Instituto por su inestimable ayuda. A Josep Elvira por torturarlo con mis muestras y por enseñarme un poquito de XRD y a Rafa Bartrolí y a Mercè Cabañas por todos los análisis con el ICP-AES y el ICP-MS y todas las preguntas que les he podido plantear.

A los Drs. Gregorio García y Nacho Manteca de la UPCT, por presentarme la zona de la cual son la mayor parte de las muestras y por suministrarme información de la historia minera de la región.

A la Dra. Manuela Hidalgo de la UdG per facilitar-nos l'accès a la microscopia electrònica i la Carme Carulla per la seva ajuda en l'anàlisi de les mostres.

Tamen quero agradecer a a Prof. Maria Luisa Carvalho por toda a sua ajuda e pola possibilidade de fazer unha estadia no Centro de Física Atómica da Universidade de Lisboa e utilizar a sua equipa. Por fazerme sentir muito ben alá e ajudar-me a introducir no mundo do XRF. Tamén da xente de Lisboa agradecer o seu apoio es as discussoes cando es tuve al á a a Marta Manso, a Sofia Pessanha, a Ana Guilherme e a Diana Guimaraes. Muito Obrigado a todas.

Al Dr. Manuel Viladevall per les idees a l' hora d' utilitzar mètodes de concentració per intentar veure les espècies minerals amb metalls pesants.

Al Dr. Lluís Rivero per tota l'ajuda amb la geofísica i per descobrir-me un món molt interessant.

Al Dr. Román Padilla per ajudar-me a intentar entendre el complicadísimo mundo de la cuantificación en XRF en especial los parámetros fundamentales y sobre todo por darme la oportunidad de hacer una estancia en el CEADEN en la Habana, porque es una experiencia vital que probablemente me marcará para toda la vida. “Román un abrazo muy fuerte de tu amigo el gallego para ti”. Dar las gracias a todos los compañeros y compañeras que conocí en el CEADEN, en especial a Guillermo Mesa y a su familia que me trataron como un miembro más de ella. Los días en la Habana fueron una experiencia muy interesante y también muy productiva científicamente gracias también al resto de gente: Marvic, Alfredo, Pupo, Juan, Nancy, Lino, Diana, ... ¡¡¡Muchas Gracias!!!

También quiero dar muchas gracias a Beatriz Fernández por presentarme al Dr. Carles Pedrós-Alió del Instituto de Ciencias del Mar de Barcelona, lo que me permitió hacer los análisis microbiológicos y de biología molecular presentes en la tesis y sobre todo a Vanesa Balagué por guiarme en ese complicadísimo mundo.

Por último, al Dr. Jordi García Orellana, que en su momento encendió en mí la chispa de la investigación y al cual quiero agradecer su interés y ayuda en pequeños detalles.

Una vez acabado el aspecto profesional y esperando no dejarme a nadie me gustaría agradecer la ayuda a desconectar de la tesis y que durante mi vida me ha brindado mucha gente.

Primero a Jordi, Juanan y a Albert (Kapi), por ser como unos hermanos y por todas las charlas y todos los momentos hablandome de baloncesto y lo que no es baloncesto. Gracias cracks. Al Víctor por tot el recolçament i totes les estones d'aquests anys parlant sobre el treball i per atrevir-se a viatjar a la Habana a viure una experiència al menys sorprenent.

A todos los jugadores que he entrenado y gente en general del básquet SAFA-Horta y del C.B. Guinardó porque me han permitido desconectar de la tesis y disfrutar con el baloncesto una de mis aficiones preferidas.

També moltes gràcies al Lluís Sierra per acompanyar-me des de ben petit i per ajudar-me i a tota la gent de la Pastoral SAFA, per totes les bones estones pasades.

Finalmente a los más importantes, a mi familia, a esos que no te fallan nunca se pongan como se pongan las cosas. A mis tíos José y Merche y a sus hijos. A mi tía Begoña. Pero sobre todo en especial a las 5 personas que para mí son lo más importante del mundo, mis abuelos (Flora y Manuel), mis padres (Loli y Félix) y mi hermana Raquel, porque sin vosotros realmente no sé que haría en mi vida. También quiero

añadir a mis familia política por simplemente entender que su hija pueda querer a un loco como yo y por darme todo el apoyo y cariño (Muchas gracias Jorge y Cristina).

Como último agradecimiento a una luz que ha aparecido en mi vida, y a la cual espero no decepcionar. Muchas gracias Cris por darme la oportunidad de compartir mi vida, mis sentimientos y mis anhelos contigo.

¡¡¡Muchas gracias a todos!!!



# ANEXO 1





## **ANEXO 1**

### **TRABAJO 1**

#### **Autores y año de publicación:**

Gonzalez-Fernandez, O., Queralt, I., Carvalho, M.L., Garcia, G., 2007.

#### **Título:**

Elemental analysis of mining wastes by Energy Dispersive X-Ray Fluorescence (EDXRF).

#### **Revista:**

Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Part B, 262, 1, 81-86.

**SCI impact factor:** 1.156 (2009) Q1 Nuclear Science & Technology

#### **Justificación y objetivos:**

En este artículo, se planteaba en el contexto de la inminente aparición de la primera normativa europea sobre gestión de residuos de actividades extractivas (Directiva 2006/21/CE), la posibilidad de utilizar la fluorescencia de rayos X por dispersión de energías como una técnica para poder caracterizar las balsas de residuos mineros.

#### **Conclusiones:**

En el artículo se demuestra que la técnica de fluorescencia de rayos X es una técnica analítica válida y rápida para el análisis de residuos de balsas mineras mediante dos ejemplos en la zona minera de Cartagena-La Unión. También se observa que los contenidos de Pb y Zn de estos residuos sobrepasan los niveles establecidos por la legislación establecida para suelos en aquel momento (Directiva 1999/31/EC y Real Decreto 1481/2001) para ser considerados inertes, con lo cual indica la potencial peligrosidad de estos residuos.



# Elemental analysis of mining wastes by energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF)

O. Gonzalez-Fernandez<sup>a,\*</sup>, I. Queralt<sup>a</sup>, M.L. Carvalho<sup>b</sup>, G. Garcia<sup>c</sup>

<sup>a</sup> *Laboratory of X-ray Analytical Applications, Institute of Earth Sciences “Jaume Almera”, CSIC, Sole Sabaris sln, 08028 Barcelona, Spain*

<sup>b</sup> *Centro de Física Atómica, Universidade de Lisboa, Av. Prof. Gama Pinto, 21649-003 Lisboa, Portugal*

<sup>c</sup> *Área Edafología y Química Agrícola, Departamento de Ciencia y Tecnología Agraria, Universidad Politécnica de Cartagena, Paseo Alfonso XIII 48, 30203 Cartagena, Spain*

Received 9 March 2007; received in revised form 7 May 2007  
Available online 16 May 2007

## Abstract

An energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF) tri-axial geometry experimental spectrometer has been employed to determine the concentrations of 13 different elements (K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr and Pb) in mine wastes from different depths of two mine tailings from the Cartagena-La Union (Spain) mining district. The elements were determined and quantified using the fundamental parameters method. The concentrations of Cr, Ni, Cu, Zn and Pb were compared to the values from the European and Spanish legislation to evaluate the environmental risk and to classify the wastes as inert wastes or as wastes that have to be control land-filled. The results obtained demonstrate that these wastes can be considered as inert for the considered elements, apart from the concentration levels of Zn and Pb. Whilst Zn slightly overpasses the regulatory levels, Pb mean value exceeds three to six times the value to be considered as Class I potential land-filling material.

© 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.

PACS: 07.85.-m; 32.30.Rj; 32.50.+d; 91.67.-y

Keywords: Cartagena; EDXRF; Tri-axial geometry; Metals; Mine tailings; Trace elements

## 1. Introduction

The Cartagena-La Union mining district is one of the more ancient Spanish mining regions. This region is situated at the south-eastern part of Spain, and contains one of the largest lead and zinc ore deposits in South Europe, which was exploited since the Phoenician and Carthaginian times. However, this activity was only important during some determined historical periods. At the age of the Roman Empire, Pb production peaked to 45000 tons per year during the II and I century BC [1,2]. Later, between

1840 and 1930 the mining at Cartagena-La Union reaches its maximum exploitation levels. Finally, there was an important new exploitation period between 1953 and 1991 due to the improvement of the hydrometallurgical techniques, with the development of the flotation extractive processes. These techniques allowed to have a bigger recovering percentage and to maintain the mean productions of Pb and Zn during the 19th and 20th centuries [3].

Mining activities also have an important environmental impact because the interaction of metals with the different compartments of the environment constitutes a serious potential hazard [4–8]. There are many studies evaluating the problems connected to metal content in superficial soils in mining and smelting zones [9–11], but the elemental chemistry in these works is mainly determined by atomic

\* Corresponding author. Tel.: +34 934095410; fax: +34 934110012.  
E-mail address: [ogonzalez@ija.csic.es](mailto:ogonzalez@ija.csic.es) (O. Gonzalez-Fernandez).

absorption spectroscopy. Also there are some studies on the determination of the elemental content of vegetal samples and organic materials with EDXRF [12,13], but there are not many studies on mining wastes and the surrounding soils.

One of the more important effects of the mining activities is the production of large quantities of wastes in the process of separation of the benefiting minerals from the whole ore mass. This has led to the creation of mine tailings that are big structures for the deposition of wastes. The quantities of metals in these areas could be an important environmental hazard. Therefore, it is extremely important to have analytical methodologies that allow us to quickly quantify the metal content of the mineral wastes.

In the present work, the elemental contents of the upper 50 cm of two mine tailings were evaluated by an energy dispersive X-ray fluorescence spectrometer.

## 2. Experimental details

### 2.1. Sample collection

The samples were collected at two mine tailings at the mining region of Cartagena-La Union (Murcia province, SE Spain). The sample locations are shown in Fig. 1. The first sampling site called Portman tailing is near the Portman village and the second one, the so called Mar-

ques de Pejar tailing, is near the La Union village. The samples were extracted using an Eijkelkamp hand auger. The use of this kind of sampler allows us to make a depth layered sampling, to lately undertake detailed studies at each depth level. From the Portman dumping site, seven samples from the first 45 cm of top of the mine tailing were extracted. At the Marques de Pejar tailing, we extracted 10 samples from the first 50 cm of the surface mining residues.

### 2.2. Sample preparation

Samples were air-dried, and after desiccation in a 105 °C oven, they were sifted through a 63 µm sieve, due to the grain-size dependency of the metal content, and following the common procedures in soil metal content studies [14]. The samples were prepared for analysis by taking 5 g of each sample mixed with 0.4 g of Elvacite (methyl-methacrylate) used as a binding agent and then homogenised in an agate mortar. This mixture was pressed (20 tons) to obtain a homogeneous pressed powder pellet of 4 cm in diameter. These pellets were analysed using an energy dispersive X-ray spectrometer.

### 2.3. Experimental

The spectrometer used in the present work is an experimentally designed spectrometer that consists of an X-ray

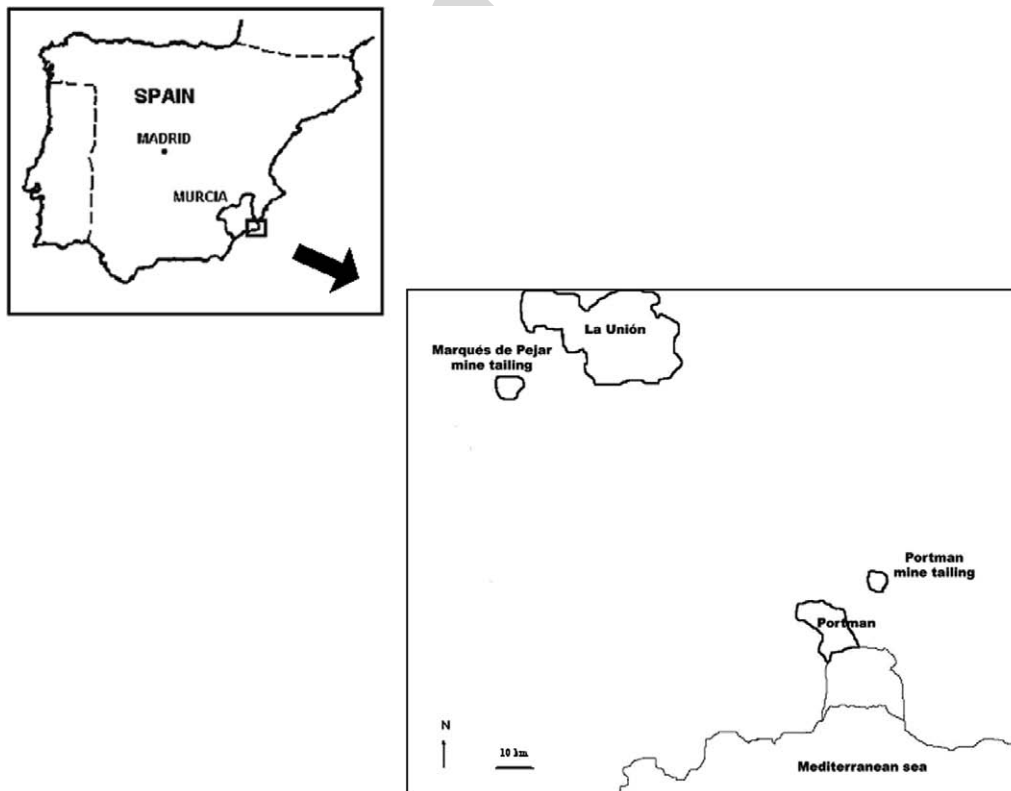


Fig. 1. Location of the two mine tailings studied at the Cartagena-La Union mining district.

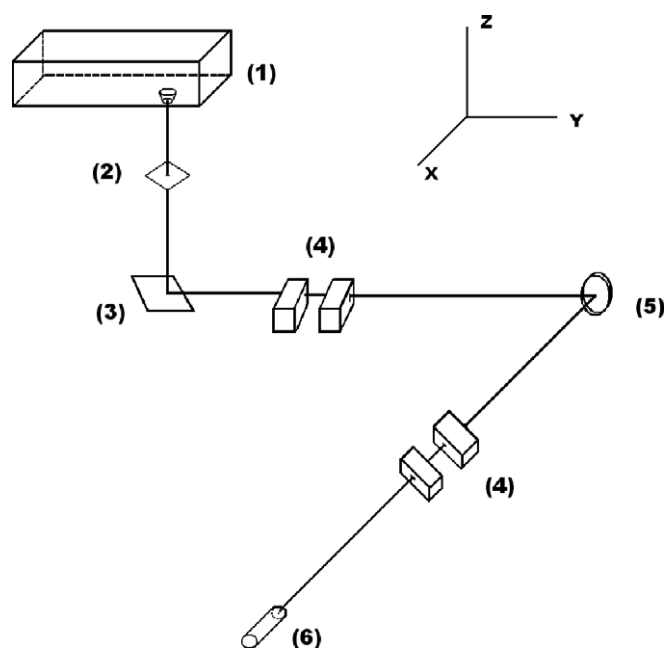


Fig. 2. Experimental EDXRF set-up (tri-axial geometry): (1) X-ray tube, (2) silver absorber, (3) molybdenum secondary target, (4) beam collimators, (5) sample, (6) Si(Li) detector.

tube with W as primary excitation target and additionally equipped with a secondary target of molybdenum. The X-ray tube, the secondary target and the sample are positioned in a tri-axial geometry (Fig. 2). This allows a decrease in the background, using the advantages of the effect of polarization of the incident X-ray beam from the tube. The spectrometer is a self-constructed system, using a Philips X-ray generator (PW 1140/00/60 3 kV). To reduce the background signal and improve the detection limits, some special details are of importance. An absorber in silver was placed between the primary X-ray beam and the secondary target to absorb the low energy part of the spectrum's Bremsstrahlung. The other important feature of the system is the presence of two pairs of collimators in silver, to precisely define the directions of the secondary beam impinging on the sample, and the direction of the beam penetrating into the detector. The diameters were adjusted to ensure that only the active area of the detector is used. Incomplete charge of the radiation does not enter in the detector, avoiding a degradation of the background.

The characteristic radiation emitted by the elements present in the sample was detected by a Nitrogen-cooled Si(Li) detector with an effective energy resolution of 130 eV at 5.9 keV. Quantitative calculations were made using the fundamental parameters method described by Rindby [14]. The experimental parameters were obtained by calibration of the whole system by means of three Certified Reference Materials (CRMs) of soils and sediments (NBS-1645 from the National Institute of Standards and Technology, USA; BCR-143R from the European Institute for Reference Materials and Measurements, and PACS-1

Table 1  
Determined and certified values of Certified Reference Materials (NBS 1645, BCR143R and PACS-1)

Type	CRM code	Source	K <sub>2</sub> O (%)	CaO (%)	TiO <sub>2</sub> (%)	Cr (%)	MnO (%)	Fe (%)	Ni (mg kg <sup>-1</sup> )	Cu (mg kg <sup>-1</sup> )	Zn (mg l <sup>-1</sup> )	As (mg kg <sup>-1</sup> )	Sr (mg kg <sup>-1</sup> )	Pb (mg kg <sup>-1</sup> )
River sediment	NBS 1645	Certified	1.52 ± 0.01	–	–	2.96 ± 0.03	0.10 ± 0.01	11.30 ± 0.12	46 ± 3	109 ± 19	1720 ± 70	66 ± 10	–	714 ± 28
		EDXRF	1.49 ± 0.02	–	–	4.00 ± 0.50	0.09 ± 0.01	12.00 ± 0.10	40 ± 5	112 ± 5	1730 ± 50	55 ± 10	–	750 ± 80
Sewage sludge amended soil	BCR 143R	Certified	–	–	–	–	904 <sup>a</sup> ± 13 <sup>a</sup>	–	299 ± 5	130.6 ± 1.4	1055 ± 14	–	–	179.7 ± 2.1
		EDXRF	–	0.97 ± 0.04	0.47 ± 0.025	–	950 <sup>a</sup> ± 50 <sup>a</sup>	–	298 ± 20	145 ± 30	1150 ± 50	–	–	220 ± 5
Marine Sediment	PACS-1	Certified	–	2.92 ± 0.12	0.7 ± 0.045	–	0.06 ± 0.01	–	44 ± 10	452 ± 40	824 ± 70	211 ± 15	277 ± 50	404 ± 60
		EDXRF	–	2.80 ± 0.10	0.65 ± 0.075	–	0.06 ± 0.01	3.80 ± 0.05	35 ± 10	495 ± 35	870 ± 70	175 ± 55	320 ± 50	435 ± 55

The standard deviation was calculated from three different measurements.

<sup>a</sup> Values are in mg kg<sup>-1</sup>.

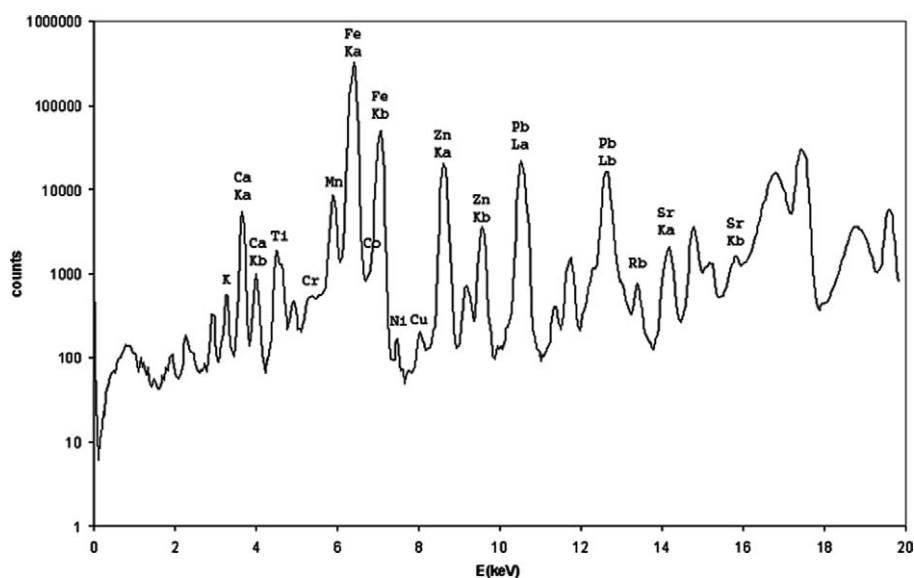


Fig. 3. Spectrum plot of a sample from the Portman mine tailing. Only the evaluated elements are labelled.

from the United States Geological Survey). The X-ray generator was operated at 50 kV and 20 mA and a typical acquisition time of 1000 s was used. Each sample was measured three times and the mean value was calculated. A comparison made of certified and experimental results for CRMs is reported in Table 1 for the different elements considered. The reported data results have a good accuracy, enabling the system to adequately analyse such kind of samples.

### 3. Results and discussion

An example of the spectrum obtained by the EDXRF spectrometer can be seen in Fig. 3. In the spectrum only the peaks of the determined elements are marked. The results are summarized in Table 2. In this table we also include the values of the current legislation [15,16] metal guidelines for land-filling residues. The class I values are the values that must not be exceeded to consider waste as one inert residue. If we pass the class I level value, the wastes have to be deposited on a special landfill. Also in Table 2 we insert the class II values that are the levels classifying the wastes as hazardous wastes. The nowadays landfill legislation affecting inorganic by-products basically classifies the wastes according to the metals level. The content of metals such as Cr, Ni, Cu, Zn and Pb is one of the criteria to qualify the wastes as belonging to one of the different classes.

If we observe the results we could observe that for the case of Cr, Ni and Cu the levels are below class II and we can consider these wastes as inert material of class I. For Zn we have a different situation because mean values slightly overpass the class I level, making it suspicious to be of environmental concern. For the case

of Pb we have very elevated values ranging from 5500 to 15000 mg kg<sup>-1</sup>, and should be clearly considered as class II. Although these wastes can be included in class II and deposited in controlled landfills, further research needs to be carried out to analyse the Pb leaching potential from these tailings and to determine its true hazard.

Regarding the variation in-depth of the elemental content, we can observe a marked homogeneity in-depth layers from the same tailing, seeming not be specially affected by weathering processes after deposition. However, the metal content from one tailing to another can be markedly different. We could see that Marques de Pejar mine tailing is more enriched in Pb than Portman mine tailing. This could be explained from differences in the extraction methodology processes in each site or by the dumping of Pb-bearing wastes, caused by a less efficient recovery of lead in the factory near Marques de Pejar tailing.

### 4. Conclusions

From the presented results we can conclude that EDXRF is a valid and fast analytical tool for elemental analysis of mine tailings wastes. The EDXRF results can also be used as a classifying methodology to determine the land-filling disposal of mining wastes and the requirement for a more in-depth study of these residues. The mine tailings existing at the Cartagena-La Union mining district could be hazardous because of the level of Pb. Also Zn sometimes overpasses the regulatory level to consider them inert wastes. EDXRF analysis allows us to quickly observe differences between different tailings and the effectiveness of metal extraction of the hydrometallurgical processes.

COPY

Table 2  
Elemental concentrations of the two mine tailings, the variation on depth of these samples and their comparison with landfill legislation

Location	Depth (cm)	K (%)	Ca (%)	Ti (%)	Cr (mg kg <sup>-1</sup> )	Mn (%)	Fe (%)	Co (mg kg <sup>-1</sup> )	Ni (mg kg <sup>-1</sup> )	Cu (mg kg <sup>-1</sup> )	Zn (mg kg <sup>-1</sup> )	Rb (mg kg <sup>-1</sup> )	Sr (mg kg <sup>-1</sup> )	Pb (mg kg <sup>-1</sup> )
Portman mine tailing	0-10	1.1 ± 0.2	6.82 ± 0.2	0.75 ± 0.03	455 ± 130	1.0 ± 0.1	26.2 ± 0.3	1900 ± 145	23 ± 1	90 ± 11	7600 ± 100	43 ± 1	170 ± 2	5600 ± 40
	10-15	0.77 ± 0.07	5.34 ± 0.07	0.75 ± 0.04	865 ± 100	0.99 ± 0.09	32.4 ± 0.4	2200 ± 30	32 ± 5	83 ± 9	10700 ± 135	27 ± 5	110 ± 2	6400 ± 145
	15-20	1.0 ± 0.2	9.87 ± 0.08	0.78 ± 0.01	520 ± 230	1.0 ± 0.1	25.4 ± 0.4	1800 ± 45	30 ± 2	93 ± 6	7900 ± 90	37 ± 1	255 ± 4	5900 ± 60
	20-25	1.0 ± 0.2	10.3 ± 0.1	0.80 ± 0.08	375 ± 40	1.2 ± 0.2	30.30 ± 0.09	2200 ± 60	41 ± 6	94 ± 9	9000 ± 10	41 ± 3	270 ± 1	6300 ± 30
	25-33	1.0 ± 0.2	9.8 ± 0.1	0.73 ± 0.08	435 ± 165	1.36 ± 0.03	27.2 ± 0.1	1900 ± 30	24 ± 1	92 ± 7	7400 ± 35	33 ± 2	244 ± 5	5200 ± 50
	33-40	1.3 ± 0.2	10.9 ± 0.2	0.75 ± 0.02	320 ± 50	1.40 ± 0.03	25.6 ± 0.2	1800 ± 40	35 ± 12	118 ± 5	7800 ± 54	44 ± 2	232 ± 4	5500 ± 50
	40-45	1.45 ± 0.07	11.26 ± 0.04	0.81 ± 0.04	250 ± 30	1.67 ± 0.01	27.6 ± 0.2	1900 ± 30	31 ± 8	122 ± 1	8400 ± 60	47 ± 3	260 ± 6	5800 ± 50
Mean value	1.1 ± 0.1	9.2 ± 0.1	0.77 ± 0.04	460 ± 106	1.25 ± 0.08	27.8 ± 0.2	1957 ± 54	31 ± 5	99 ± 7	8400 ± 70	39 ± 2	220 ± 3	5814 ± 61	
Marques de Pejar mine tailing	0-4	2.07 ± 0.05	5.24 ± 0.04	0.41 ± 0.17	360 ± 80	0.69 ± 0.05	23.6 ± 0.2	1700 ± 74	27 ± 8	134 ± 3	7800 ± 50	92 ± 3	200 ± 7	8200 ± 160
	4-10	1.91 ± 0.04	4.48 ± 0.07	0.39 ± 0.17	370 ± 45	0.83 ± 0.04	23.0 ± 0.2	1600 ± 55	25 ± 2	138 ± 5	7800 ± 60	85 ± 2	193 ± 4	7500 ± 45
	10-15	2.96 ± 0.07	4.2 ± 0.1	0.24 ± 0.08	400 ± 75	0.41 ± 0.05	20.8 ± 0.1	1500 ± 20	25 ± 3	245 ± 14	8300 ± 62	161 ± 1	305 ± 3	12600 ± 95
	15-20	2.32 ± 0.02	5.7 ± 0.1	0.31 ± 0.11	535 ± 220	0.41 ± 0.01	21.8 ± 0.1	1600 ± 77	30 ± 6	205 ± 9	9000 ± 40	130 ± 3	274 ± 4	14800 ± 140
	20-25	2.8 ± 0.1	3.17 ± 0.03	0.29 ± 0.09	535 ± 170	0.22 ± 0.03	17.2 ± 0.2	1200 ± 34	21 ± 2	240 ± 5	6000 ± 45	153 ± 5	318 ± 3	16200 ± 95
	25-30	1.95 ± 0.01	6.27 ± 0.03	0.25 ± 0.02	600 ± 190	0.52 ± 0.08	23.9 ± 0.2	1600 ± 67	35 ± 4	221 ± 8	7800 ± 25	101 ± 2	257 ± 3	14700 ± 45
	30-35	1.62 ± 0.04	5.74 ± 0.03	0.13 ± 0.04	550 ± 200	0.68 ± 0.01	24.1 ± 0.2	1700 ± 40	30 ± 3	174 ± 6	6000 ± 20	76 ± 1	220 ± 3	9400 ± 70
	35-40	2.5 ± 0.2	4.01 ± 0.06	0.23 ± 0.02	560 ± 170	0.37 ± 0.03	24.0 ± 0.2	1700 ± 95	28 ± 5	285 ± 6	8500 ± 53	135 ± 4	270 ± 3	13100 ± 65
	40-45	2.68 ± 0.08	4.8 ± 0.1	0.24 ± 0.05	330 ± 50	0.36 ± 0.03	18.4 ± 0.2	1300 ± 30	24 ± 2	247 ± 6	8500 ± 115	149 ± 2	250 ± 6	14000 ± 120
	45-50	2.41 ± 0.06	7.60 ± 0.06	0.28 ± 0.04	430 ± 130	0.57 ± 0.05	21.1 ± 0.1	1500 ± 80	20 ± 2	219 ± 3	8400 ± 70	124 ± 7	354 ± 1	13100 ± 95
Mean value	2.32 ± 0.07	5.13 ± 0.07	0.25 ± 0.05	467 ± 133	0.51 ± 0.04	21.8 ± 0.2	1540 ± 57	27 ± 4	211 ± 7	7810 ± 54	121 ± 3	264 ± 4	12360 ± 95	
Landfill legislation	Class I	-	-	-	0-3000	-	-	-	0-2000	0-6000	0-8000	-	-	0-2000
	Class II	-	-	-	3000-50000	-	-	-	2000-50000	6000-60000	8000-75000	-	-	2000-50000

## Acknowledgments

This research was made on the framework of the project CGL2004-05963-C04 of the Spanish National Research Programme. Also Oscar Gonzalez Fernandez acknowledges a grant from the Spanish Government (BES-2005-6810).

## References

- [1] S. Moreno-Grau, J.A. Cascales-Pujalte, M.J. Martínez-García, J.M. Angosto, J. Moreno, J. Bayo, A. García-Sánchez, J. Moreno-Clavel, *Water Air Soil Pollut.* 137 (2002) 365.
- [2] M. Martín Camino, in: C. Tornel Cobacho (Coord.), *Manual de Historia de Cartagena*, Universidad de Murcia, Murcia, 1996.
- [3] F. Linares Martínez, *Papers J.* 75 (2005) 36.
- [4] E. Marguí, I. Queralt, M.L. Carvalho, M. Hidalgo, *Environ. Pollut.* 145 (1) (2007) 179.
- [5] V.M. Robles-Arenas, R. Rodríguez, C. García, J.I. Manteca, L. Pascual, *Environ. Geol.* 51 (1) (2006) 47.
- [6] R. Clemente, A. Escolar, M. Pilar Bernal, *Bioresour. Technol.* 97 (15) (2005) 1894.
- [7] E. Marguí, V. Salvadó, I. Queralt, M. Hidalgo, *Anal. Chim. Acta* 524 (2004) 151.
- [8] A.F. Marques, I. Queralt, M.L. Carvalho, M. Bordalo, *Spectrochim. Acta Part B* 58 (12) (2003) 2191.
- [9] X. Bi, X. Feng, Y. Yang, Q. Guangle, G. Li, F. Li, T. Liu, Z. Fu, Z. Jin, *Environ. Int.* 32 (7) (2006) 883.
- [10] Q. Yang, W. Shu, J. Qiu, H. Wang, C. Lan, *Environ. Int.* 30 (2004) 883.
- [11] A. Faz, R. Arnaldos, H.M. Conesa, G. Garcia-Fernández, *European Soil Bureau, Research Report No. 7*, 2002, p. 6.
- [12] M.L. Carvalho, C. Casaca, T. Pinheiro, J.P. Marques, P. Chevallier, A.S. Cunha, *Nucl. Instr. and Meth. B* 168 (2000) 559.
- [13] M.L. Carvalho, S. Santiago, M.L. Nunes, *Anal. Bioanal. Chem.* 382 (2005) 426.
- [14] A. Rindby, *X-ray Spectrom.* 18 (1989) 113.
- [15] EC, Directive of European Parliament and of the Council 1999/31/EC, Brussels, Belgium, 1999.
- [16] Real Decreto 1481/2001, de 27 de diciembre, por el que se regula la eliminación de residuos mediante depósito en vertedero, 2001, Gobierno de España (in Spanish).



## **ANEXO 1**

### **TRABAJO 2**

#### **Autores y año de publicación:**

González-Fernández, O., Queralt, I., García, G., Candela, L.. 2008.

#### **Título:**

Lixiviación de metales de sedimentos mineros hacia el medio hídrico en el distrito minero de Cartagena-La Unión.

#### **Revista:**

Geotemas, 10, 1129-1132.

#### **Justificación y objetivos:**

El riesgo potencial de los residuos mineros no está directamente relacionado con el contenido total de contaminantes, sino con la capacidad que éstos tengan de difundirse al medio ambiente circundante, por procesos de transporte hídrico.

El principal objetivo del estudio era el conocer si la mayor o menor lixiviación de metales contaminantes está relacionada con la forma mineralógica en que estos se hallen presentes. Para ello se realizaron análisis de muestras de sondeos extraídos en la llanura de inundación de la zona media de la rambla minera de El Beal.

#### **Conclusiones:**

Los contenidos en metales presentan unos valores muy elevados, así como una gran variabilidad en profundidad. En el caso del plomo se identificó que la lixiviación depende en gran medida de la forma mineralógica en que el metal se encuentre. El análisis por difracción de rayos X, permitió conocer que los niveles con predominancia de anglesita liberan una mayor cantidad del metal, que aquellos en los que el plomo se encuentra en forma de plumbojarosita y cerusita.



# Lixiviación de metales de sedimentos mineros hacia el medio hídrico en el distrito minero de Cartagena-La Unión (Murcia)

## *Metals' leaching from mining sediments to the hydrologic media at the Cartagena-La Unión mining district*

O. González-Fernández<sup>1</sup>, I. Queral<sup>1</sup>, G. García<sup>2</sup> y L. Candela<sup>3</sup>

- 1 Departamento de Geofísica y Geociencias, Instituto de Ciencias de la Tierra "Jaume Almera", CSIC, Solé Sabarís s/n, 08028 Barcelona, España. E-mail: ogonzalez@ija.csic.es
- 2 Área de Edafología y Química Agrícola, Departamento de Ciencia y Tecnología Agraria, Universidad Politécnica de Cartagena, Paseo Alfonso XIII 48, 30203 Cartagena, España
- 3 Grupo de Hidrología Subterránea, Departamento de Ingeniería del Terreno, Universidad Politécnica de Cataluña, Jordi Girona, 1-3, 08034 Barcelona, España

**Resumen:** En este estudio se ha analizado el contenido en Cr, Cu, As, Zn y Pb de un sondeo de sedimentos de una rambla minera de la zona de Cartagena-La Unión (Murcia) mediante espectrometría de fluorescencia de rayos X. Asimismo se ha evaluado la lixiviación potencial de metales de estos residuos hacia el medio hídrico utilizando el test normalizado DIN 38414-S4 y la mineralogía en las diferentes muestras por difracción de rayos X. Los contenidos observados en los sedimentos sobrepasan los niveles establecidos por la legislación para ser considerados suelos contaminados para todos los metales estudiados excepto para Cr. También se ha observado que la lixiviación de metales es muy elevada para todos los metales obtenidos, superando hasta en 100 veces los valores establecidos para aguas potables. A pesar de ello, el porcentaje de lixiviación de metales respecto al contenido total es pequeño (1-2% como máximo), excepto para Zn, elemento que puede llegar hasta niveles del 60 %. Otro aspecto a considerar es la influencia de la mineralogía sobre la lixiviación de los metales, con un énfasis especial en el caso del Pb.

**Palabras clave:** Cartagena, minería, lixiviación, metales, FRX.

**Abstract:** In this study was evaluated the content of Cr, Cu, As, Zn and Pb in a sediment core at the Cartagena-La Unión mining district (Murcia Province) by means of X-ray fluorescence spectrometry. Additionally, the potential metals' leaching to the hydrologic media was evaluated both through the use of the DIN 38414-S4 test and the mineralogy determined by means of X-ray diffraction. The observed heavy metal contents of the sediments overpass the levels established by the Spanish regulations to be considered as polluted soils for all the metals studied except Cr. Lixiviation tests exhibit a very high metal content reaching up to two orders of magnitude higher than the established values for drinking waters. Regarding to leaching percentages, they are low respect to the total heavy metal content (1-2%) except for Zn where the leaching content arrives to 60% in some levels. Mineralogy is especially noticeable for the case of Pb mobility.

**Key words:** Cartagena, mining, leaching, metals, XRF.

## INTRODUCCIÓN

Los metales pesados se encuentran de forma ubicua en el medio ambiente. La alta disponibilidad de metales, provenientes de la minería y de las actividades industriales, de la deposición de fangos de depuradora o de la acidificación de los suelos es un problema cada vez más grave en la agricultura y la silvicultura. La liberación de metales de suelos o de material contaminado puede afectar a la calidad del suelo y del agua subterránea así como a las plantas y a la salud de los animales.

Debido a la importancia histórica de la industria minera, en los países que ahora forma la Unión Europea, hay un número importante de regiones mineras explotadas durante varios siglos que no cumplen las

normativas actuales de calidad ambiental. En este estudio, ha sido seleccionado el distrito minero de Cartagena-La Unión (Murcia) para evaluar el contenido total de metales en sedimentos y la lixiviación de estos hacia el medio hídrico. Este distrito minero es uno de los más antiguos de España, situado en la zona interna de la cordillera Bética. En esta región se encuentran depósitos de sulfuros masivos de Pb y Zn. La riqueza de estos elementos en la región hizo posible la explotación de los yacimientos desde tiempos de fenicios y cartagineses hasta el cierre de la mayor parte de industrias extractivas en 1991. Sin embargo, la actividad fue discontinua y sólo de notable importancia en algunos períodos determinados. En la época romana, la producción de Pb llegó a tener picos de 45000 toneladas por año durante los siglos II y I antes de Cristo. (Moreno-Grau *et al.*, 2002). Más tarde, entre 1840 y

1930 la minería en Cartagena alcanzó sus máximos niveles de extracción. Finalmente, entre 1953 y 1991 hubo otro período importante de explotación debido a la generación de minería a cielo abierto y mejora de las técnicas hidrometalúrgicas. La aparición de las técnicas de flotación permitió tener una mayor recuperación y mantener las producciones de Pb y Zn del siglo XIX y principios del XX en la segunda mitad de este último. (Linares-Martinez, F., 2005).

Las actividades mineras también pueden tener un impacto ambiental muy importante debido a la gran producción de residuos. En la región minera de Cartagena-La Unión, algunos de estos residuos en diversas épocas fueron vertidos directamente a las ramblas, con el gran impacto que puede causar esto y el gran peligro ambiental si hay una gran movilidad de metales, ya que estos residuos están caracterizados por altas concentraciones de metales pesados (Gonzalez-Fernandez, O. *et al*, 2007).

Esta deposición de metales en las ramblas ha provocado la aparición de diferentes niveles sedimentarios con una gran variedad en cuanto a propiedades químicas. Esta variabilidad depende del origen de estos sedimentos y de la composición de los residuos que se liberaron.

En cuanto a los riesgos ambientales de los residuos de la zona minera de Cartagena ya se evaluó el peligro de inhalación de partículas (Moreno-Grau *et al.*, 2002) pero no hay estudios sobre la posible lixiviación hacia las aguas de los metales presentes en residuos.

En este estudio nos ceñiremos a la lixiviación de metales fácilmente intercambiables de los sedimentos mineros de una rambla altamente contaminada y la mineralogía como factor para explicarla, así como observar la solubilidad de los diferentes metales.

## MATERIAL Y MÉTODOS

Las muestras fueron recogidas en la zona media de la rambla del Beal cerca de un antiguo lavadero de residuos (Coordenadas 37°38'13" N; 0°50'14" O). Se recogieron los primeros 36 cm de sedimentos de la llanura de inundación mediante el uso de un muestreador de PVC de 7 cm de diámetro, para obtener un sondeo inalterado en su estructura deposicional.

Tras su recolección, el sondeo se dividió longitudinalmente en 2 partes y una de ellas se separó en submuestras, correspondientes a profundidades crecientes de 2 cm, para la realización de los pertinentes análisis.

La medida de pH se realizó mediante el procedimiento establecido en NRCS, 2004. Los valores de pH varían entre 4.00 y 6.20, aspecto de interés en la consideración de un suelo como contaminado, según la clasificación establecida por el Real Decreto 1310/1990. La conductividad varía en el rango 1600-2300  $\mu\text{S}$ .



FIGURA 1. Foto de los sedimentos de la Rambla del Beal

De cada submuestra se utilizaron 5 g para hacer el análisis de los elementos totales mediante fluorescencia de rayos X. Para esto se tamizó la muestra a 125  $\mu\text{m}$  y 5 g de muestra tamizada se mezclaron con 2 ml de solución de metil-metacrilato (0.2 g/ml). Esta mezcla fue prensada a 20 toneladas de presión y las pastillas obtenidas analizadas mediante un espectrómetro de fluorescencia de rayos X (Bruker S4 Explorer) utilizando el software Spectra Plus® incluido con el equipo para la evaluación del espectro. El equipo tiene un tubo de Rh y una potencia de 1 kW. En nuestro caso, para medir los metales totales, las condiciones de medida utilizadas fueron 50 kV y 20 mA. Se utilizó la línea espectral  $K_{\alpha}$  para medir Cr, Cu y Zn, la línea  $K_{\beta}$  para As (para evitar interferencias con la  $L_{\alpha}$  del Pb) y la  $L_{\beta}$  para el Pb.

Asimismo, se separaron 10 g de cada muestra para realizar el test de lixiviación normalizado DIN38414-S4 (DIN38414-S4, 1984). Este test consiste en mezclar los residuos con agua destilada calidad Milli-Q en una relación 1:10, manteniendo la dispersión acuosa en agitación durante 24 h a unas 20 rpm. El objetivo del test es evaluar la fracción fácilmente soluble de los metales. También se midieron pH y conductividad iniciales y finales en los ensayos. Finalmente, el lixiviado obtenido para cada muestra se analizó por medio de un analizador ICP-MS (Liberty, RL secuencial, Varian).

Por último, se utilizó 1 g de muestra para hacer un espectro de difracción de rayos X (DRX) utilizando un difractómetro Bruker D-5005. Los difractogramas fueron registrados con un paso de 0.01 ° del ángulo 2theta, a 40 kV y 30 mA. Las muestras fueron analizadas en el rango 4-70° de ángulo de 2 $\theta$ .

## RESULTADOS

En la tabla I se pueden observar los resultados del contenido total de metales (Cr, Cu, Zn, As y Pb) para los diferentes niveles del sondeo estudiado, junto con los límites para metales en suelos establecidos por el Real Decreto 1310/1990, donde se establecen los límites

de algunos metales para considerar un suelo como contaminado.

En la tabla II están indicados los contenidos de los metales lixiviados, así como los límites establecidos en contenido de estos metales para aguas potables (WHO, 2004).

Muestra	Profundidad	Cr	Cu	Zn	As	Pb
AR1	0-2 cm	170	200	8680	150	8195
AR2	2-4 cm	185	265	8355	240	13550
AR3	4-6 cm	125	345	9240	295	20980
AR4	6-8 cm	150	485	12130	590	22650
AR5	8-10 cm	105	455	11410	555	21905
AR6	10-12 cm	180	415	10040	395	22090
AR7	12-14 cm	165	560	11170	1060	36015
AR8	14-16 cm	130	630	11005	1440	35460
AR9	16-18 cm	145	800	11410	2605	47805
AR10	18-20 cm	95	2055	27800	3455	59500
AR11	20-22 cm	45	1955	26835	3430	60615
AR12	22-24 cm	80	880	133290	355	8385
AR13	24-26 cm	100	430	129355	365	7389
AR14	26-28 cm	130	545	121560	585	7890
AR15	28-30 cm	65	1280	75425	835	12905
AR16	30-32 cm	90	880	16630	3840	53375
AR17	32-34 cm	115	800	17435	3520	49010
AR18	34-36 cm	125	745	19120	4010	59965
Límites	RD 1310/90	1000	1000	2500	n.e.	750

TABLA I. Contenido total de metales (en mg/kg) para los sedimentos de los diferentes niveles del sondeo estudiado, junto con los valores establecidos por el RD 1310/1990. (n.e. no establecido)

Muestra	Profundidad	Cr	Cu	Zn*	As	Pb
AR1	0-2 cm	<LD	200	380	<LD	1330
AR2	2-4 cm	<LD	190	260	<LD	3450
AR3	4-6 cm	<LD	210	260	<LD	3750
AR4	6-8 cm	<LD	210	245	<LD	3715
AR5	8-10 cm	<LD	200	248	<LD	3620
AR6	10-12 cm	<LD	205	285	<LD	3845
AR7	12-14 cm	<LD	185	270	<LD	4375
AR8	14-16 cm	<LD	120	210	4	4345
AR9	16-18 cm	<LD	78	165	11	3710
AR10	18-20 cm	<LD	10	8	<LD	2435
AR11	20-22 cm	<LD	16	220	<LD	1740
AR12	22-24 cm	<LD	8	195	<LD	415
AR13	24-26 cm	<LD	7	175	<LD	210
AR14	26-28 cm	<LD	12	110	<LD	355
AR15	28-30 cm	<LD	35	140	<LD	1340
AR16	30-32 cm	<LD	1480	164	<LD	4690
AR17	32-34 cm	<LD	1750	295	<LD	4815
AR18	34-36 cm	<LD	1500	350	<LD	4545
Valores	OMS	50	2000	3	10	10

TABLA II. Contenido de metales lixiviados (en  $\mu\text{g}/\text{kg}$  respecto al residuo seco) para los sedimentos de los diferentes niveles del sondeo estudiado, junto con los valores límite para aguas potables establecidos por la OMS. (\*los valores para el Zn están expresados en mg/kg)

Los minerales identificados por DRX en las submuestras seleccionadas están indicados en la tabla III.

## DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos para la concentración de los diferentes metales en profundidad exhiben un alto grado de variabilidad a escala centimétrica. Los contenidos de Cr, con valores que varían entre 45 y 185 mg/kg, son valores no muy alejados de los que se encuentran como promedio en la corteza terrestre (92 mg/kg en Rudnick y Gao, 2004). La distribución en el perfil es bastante homogénea aunque se observa una tendencia al alza en los 20 cm superiores, sin superar los valores límites establecidos para considerar un suelo como contaminado. La lixiviación de este metal es mínima ya que, cuando lo sometemos al test DIN, observamos que los resultados obtenidos están por debajo del límite de detección del ICP-MS, que es del orden de pocos  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . El Cr normalmente se encuentra asociado a los óxidos residuales producidos en la parte superior de la mineralización de la Sierra.

La presencia de Cu es bastante más importante y problemática ya que sus valores totales en el sólido, en el rango 200-2055 mg/kg, exceden en algunos niveles los valores límite. También es importante remarcar que en los niveles donde hay más contenido de Cu total, hay menos Cu lixiviable. El Cu probablemente se encuentra ligado a la galena, que es uno de los minerales primarios que se encuentran en la mineralización de la zona minera.

Los valores de As que presenta son bastante elevados, oscilando entre 150 y 4010 mg/kg, muy por encima de los valores medios para la corteza terrestre (4.8 mg/kg en Rudnick y Gao, 2004). Estos datos están relacionados con la presencia de piritas arsenicales en los yacimientos del distrito minero de Cartagena-La Unión. La lixiviación de este elemento es bastante escasa, aunque su importante toxicidad hace que aún a niveles bajos sea considerado tóxico. Solamente tres de las submuestras estudiadas presentan lixiviación de As.

Los contenidos de Pb y Zn, metales usualmente beneficiados en los yacimientos de las mineralizaciones de la región, presentan en conjunto y en los distintos niveles, los valores más elevados. Esto nos permite explicar parte de su transferencia hacia el medio hídrico, por la presencia de diferentes especies minerales identificadas mediante difracción de rayos X. Los contenidos de Pb en el sólido son bastante elevados y exceden entre 10 y 100 veces los niveles para considerar el suelo como contaminado. En cuanto a la lixiviación, los valores obtenidos son muy elevados y muy por encima de los valores de la OMS para aguas potables. Los valores de los ensayos de lixiviación suponen unos porcentajes de solubilización de Pb bajos, alcanzando como máximo el 2 %. En el caso de Zn, los valores en los sedimentos son más elevados que los del Pb, y también se encuentran por encima de los límites para considerar el suelo contaminado por Zn. En cuanto a la

lixiviación de Zn, es muy importante en valores absolutos y también en el porcentaje respecto al total, ya que se llega a lixiviar en algunos niveles el 60 % del Zn que hay en la fracción sólida.

Si comparamos los valores de Pb con los de Zn, también se observa que donde hay valores más altos de Pb los valores de Zn son más bajos. Este aspecto está posiblemente relacionado con los ritmos de explotación, su beneficio y la rentabilidad de la extracción de uno u otro metal (Linares Martínez, 2005).

Lo que nos ayuda a interpretar la lixiviación de Pb es la composición mineralógica. Los niveles con presencia de jarosita, plumbojarosita y cerusita lixivian Pb, pero en menor cantidad que las submuestras que manifiestan la presencia de anglesita.

Como conclusión podemos destacar unos contenidos extraordinariamente elevados de metales en los sedimentos de las ramblas procedentes de las extracciones mineras del distrito de Cartagena-La Unión con unos potenciales de transferencia al medio hídrico muy variables dependiendo del metal considerado, oscilando desde unos valores alrededor del 2% para la mayoría de metales a un 60 % en el caso de Zn. La capacidad de transferencia también se halla mediatizada por las fases minerales secundarias neoformadas, que suponen un retardo o una reducción de la lixiviación de los metales pesados al medio hídrico.

## AGRADECIMIENTOS

Este estudio ha sido realizado dentro del marco de los proyectos CGL2004-05963-C04 y CGL2007-66861-C04 del Plan Nacional de I+D+i del Ministerio de Educación y Ciencia. O. González-Fernández agradece también la beca BES2005-6810 del programa de Formación de Personal Investigador del Ministerio de Educación y Ciencia.

## REFERENCIAS

- DIN 38414-S4 (1984): Schlamm und Sedimente, Bestimmung der Eluierbarkeit mit Wasser. DIN Deutsches Institut für Normung, Berlin.
- Gonzalez-Fernandez, O., Queralt, I., Carvalho, M.L. y Garcia, G. (2007): Elemental analysis of mining wastes by Energy Dispersive X-Ray Fluorescence (EDXRF). *Nuclear Instruments and Methods on Physics Research B*. 262, 1: 81-86.
- Linares Martínez, F. (2005): Juegos de estrategia y consecuencias inintencionadas: un modelo con resultados perversos de la crisis de la minería de Cartagena-La Unión\*. *Papers Journal*, 75: 36-61.
- Moreno-Grau, S., Cascales-Pujalte, J.A., Martínez-García, M.J., Angosto, J.M. Moreno, J., Bayo, J., García-Sánchez, A. y Moreno-Clavel, J. (2002): Relationships between levels of lead, cadmium, zinc and copper in soil in settleable particulate matter in Cartagena. *Water, Air and Soil Pollution*, 137: 365-383.
- NRCS (Natural Resources Conservation Services) (2004): Soil Survey Laboratory Methods Manual. Version 4.0. Soil Survey Investigations report, N° 42, 735pp. <<http://soils.usda.gov/technical/lmm/>>
- Real Decreto 1310/1990 de 29 de octubre, por el cual se regula la utilización de los lodos de depuración en el sector agrario. (1990)
- Rudnick, L., Gao, S., (2004) Composition of continental crust: 1-64 en Holland, H.D. and Turekian, K. K., *Teatrise on Geochemistry*. Elsevier Books.
- World Health Organization (2004): *Guidelines for Drinking-water quality*. 515 p.

Mineral Muestra	Cuarzo	Calcita magnesiána	Yeso	Clorita	Moscovita	Kaolinita	Jarosita	Albita Cálcica	Smithsonita	Plumbo- jarosita	Anglesita	Cerusita
AR1	x	x	x	x	x	x	x	x		x		x
AR5	x	x	x	x	x	x	x	x		x		x
AR9	x	x	x	x	x	x	x	x		x		x
AR11	x	x	x	x	x	x	x	x		x	x	x
AR 13	x	x	x	x	x	x		x	x			
AR 17	x	x	x	x	x	x		x			x	x

TABLA III. *Minerales presentes en las diferentes submuestras determinados por difracción de rayos X.*

## **ANEXO 1**

### **TRABAJO 3**

#### **Autores y año de publicación:**

Gonzalez-Fernandez, O., Margui, E., Queralt, I., 2009.

#### **Título:**

Multielemental analysis of dried residue from metal-bearing waters by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry (WDXRF).

#### **Revista:**

Spectrochimica Acta Part B, 64, 184-190.

**SCI impact factor:** 2.719 (2009) Q1 Spectroscopy

#### **Justificación y objetivos:**

Las aguas de zonas mineras suelen tener elevadas concentraciones en sulfato lo que provoca problemas técnicos para su análisis por los métodos habituales de vía húmeda (ICP-MS y ICP-AES). El objetivo del estudio es la evaluación de las posibilidades de análisis mediante técnicas de fluorescencia de rayos X. En el trabajo se evalúa la sensibilidad instrumental y los límites de detección para la determinación de la composición elemental de aguas mineras (20 elementos diferentes desde el Na al Pb) utilizando un equipo convencional de fluorescencia de rayos X por dispersión de longitud de onda (WDXRF). Además se propone una preconcentración física previa y realizar una evaluación del espectro basada en técnicas de deconvolución, en lugar de la clásica intensidad de línea espectral, habitual en WDXRF.

#### **Conclusiones:**

La metodología utilizada tiene diversas ventajas, incluyendo fácil manipulación, capacidad multielemental, eficiencia y un bajo coste por determinación. También se concluyó mejoras en la sensibilidad instrumental para la cuantificación elemental por metodologías de deconvolución e integración del área de pico espectral.

Los límites de detección obtenidos varían entre 0.005 y 0.1 mg·L<sup>-1</sup>, lo que permite que la técnica sea apta para la determinación de los contenidos elementales exigidos por algunas normativas ambientales como los métodos de lixiviación TCLP 1311 (US-EPA) y DIN 38414-S4 (Método estándar alemán). Los resultados obtenidos muestran una exactitud aceptable, en concordancia aquellos obtenidos por técnicas de ICP para elementos con Z>20.







Contents lists available at ScienceDirect

## Spectrochimica Acta Part B

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/sab](http://www.elsevier.com/locate/sab)

## Analytical note

## Multielemental analysis of dried residue from metal-bearing waters by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry

Oscar Gonzalez-Fernandez\*, Eva Margui, Ignacio Queralt

Laboratory of X-ray Analytical Applications, Institute of Earth Sciences "Jaume Almera", CSIC, Solé Sabarís, s/n 08028 Barcelona, Spain

## ARTICLE INFO

## Article history:

Received 16 May 2008

Accepted 28 November 2008

Available online 7 December 2008

## Keywords:

WDXRF

Liquid

Sensitivity

Limit of detection

Mining sample

## ABSTRACT

The purpose of this work was evaluation of instrumental sensitivity and detection limits for determination of elemental composition (20 different elements ranging from Na to Pb) of liquid mining samples by using conventional Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence (WDXRF) instrumentation. Preconcentration of elements from liquid samples was performed by means of a simple dried residue process, and spectral evaluation was carried out by integration of the peak area (using WinQXAS/AXIL package software, International Atomic Energy Agency (IAEA)) instead of the common net peak line intensity traditionally used in conventional WDXRF systems. With the proposed methodology, the calculated detection limits were in the  $\mu\text{g L}^{-1}$  range (from 0.005 to  $0.1 \text{ mg L}^{-1}$  level depending on the element) in all cases, which is suitable for element determination in most liquid samples involved in environmental studies such as metal mining liquid effluents. The detection limits are also below the established limits of the TCLP 1311 (United States Environmental Protection Agency (US-EPA)) and DIN 38414-S4 (German Standard legislation) procedures, which are commonly used to evaluate the leaching of metals from landfill disposal.

Accuracy of the procedure was confirmed by analysis, based on the German Standard Method DIN 3814-S4, of water lixiviates from three overbank sediment samples collected in two abandoned mining areas. The attained results were compared with those obtained by inductively coupled plasma (ICP) techniques, and acceptable agreement for elements with  $Z > 20$  was found. This study highlights the possibility of using a simple methodology for analysis of liquid mining samples using the WDXRF technique, commonly employed for geochemical exploration of solid samples in environmental studies.

© 2008 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

Metal pollution of the environment as a result of abandoned mining activities is an acute and current problem [1,2]. When a mine is abandoned, water pumping ceases, and water floods the mine. This introduction of water is the initial step in most acid rock drainage situations. Tailing piles or ponds may also be a source of acid rock drainage. In both cases, the result is water containing elevated levels of potentially toxic metals [3]. Hence, the monitoring of elements in these kinds of liquid samples is becoming increasingly important.

Typically, the presence of trace amounts of toxic elements in environmental liquid samples is determined by using spectrophotometric techniques, including electrothermal atomic absorption spectrometry (ETAAS), inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). However, direct analysis of complex environmental samples such as mining water presents some difficulties due to the high salinity of the matrix and the presence of a relatively high amount

of halogen elements [4]. In such cases, a typical dilution of the sample may be necessary before the analysis [5], or a preliminary separation and/or preconcentration step may be required to eliminate interferences and/or to improve detection limits for metals in the low  $\mu\text{g L}^{-1}$  range [6]. Moreover, when the analysis is performed by using solid sorbents followed by spectrophotometric techniques, an additional elution step after the preconcentration procedure is necessary to recover the species in an appropriate medium.

X-ray fluorescence spectrometry (XRF) has been a popular method for major elemental analysis in geological solid samples. In particular, the speed, accuracy, and versatility of XRF are the most important features among many that have made it a very mature analytical tool for both routine and quality control measurements in many industries [7]. However, direct XRF analysis of solutions entails technical difficulties and limited sensitivity for trace element determination [8]. Elemental sensitivity can be improved by using Total Reflection X-Ray Fluorescence spectrometry (TXRF). The TXRF system makes use of the fact that, at very low glancing angles, the high background that would generally occur due to scatter from the liquid sample is absent, and thus, concentrations in the range of several  $\mu\text{g L}^{-1}$  can be measured in aqueous samples such as drinking water, rainwater, and stream water [9,10]. However, this kind of instrumentation may not

\* Corresponding author. Tel.: +34 934095410; fax: +34 934111112.  
E-mail address: [ogonzalez@ija.csic.es](mailto:ogonzalez@ija.csic.es) (O. Gonzalez-Fernandez).

**Table 1**

Certified values for different standard solutions employed to calculate elemental sensitivities (values are expressed as mg L<sup>-1</sup>)

Z	Element	70006	70008	70011
11	Na	–	100	–
12	Mg	–	10	–
13	Al	40	10	–
19	K	–	100	–
20	Ca	–	100	–
22	Ti	–	–	10
24	Cr	20	10	–
25	Mn	10	10	–
26	Fe	100	100	–
27	Co	10	10	–
28	Ni	20	10	–
29	Cu	20	10	–
30	Zn	100	10	–
31	Ga	–	10	–
32	Ge	–	–	10
33	As	40	–	–
34	Se	100	–	–
37	Rb	–	10	–
38	Sr	–	10	–
40	Zr	–	–	10
42	Mo	–	10	–
49	In	–	10	–
55	Cs	–	10	–
56	Ba	40	10	–
78	Pt	–	–	10
79	Au	–	–	10
81	Tl	100	10	–
82	Pb	40	10	–
83	Bi	–	10	–

be generally available to the general user community as compared to conventional XRF spectrometers (WDXRF and EDXRF). Moreover, when dealing with the analysis of more complex liquid samples such as waste water, an additional special preparation method must be applied to separate the suspended matter and to remove salt content prior to the XRF measurement. Many different chemical and physical preconcentration methodologies have been proposed in the bibliography [11], with coprecipitation with pyrrolidinedithiocarbamate (APDC) as one of the most frequently used [12]. Nevertheless, some of these preconcentration methods involve the addition of reagents, adjustment of the pH of test samples, and laborious filtrations that involve the possibility of contamination of samples during the sample preparation.

In a former study, we have demonstrated the feasibility of using XRF spectrometry as a fast analytical tool for determination of elemental composition in mining waste samples [13]. The aim of the present work is focused on the use of a WDXRF system, commonly used for geochemical exploration of solid samples, for the analysis of liquid samples involved in mining environments. Specifically, the combined use of a simple and inexpensive preconcentration procedure by means of a dried residue process and an evaluation of the WDXRF spectra by integrating the peak area (instead of the common net peak line intensity traditionally used in conventional WDXRF systems) is presented as an improvement proposal to address the

problems of limited sensitivity when analyzing liquid samples by conventional XRF systems.

Sensitivity and limits of detection for 20 elements (Na, Mg, Al, K, Ca, T, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Rb, Sr, Zr, Pb, and Bi) were first estimated by analyzing multielemental standard solutions, and the obtained values were compared with the limits established for international legislation organizations when dealing with these types of environmental samples. The accuracy of the proposed methodology was evaluated by comparing the results obtained in the analysis (based on the German Standard Method DIN 3814-S4) of several water extracts from three overbank sediment samples collected in two abandoned mining areas with those obtained using ICP techniques, commonly applied to liquid sample analysis.

## 2. Experimental

### 2.1. Standard solutions and mining liquid samples

Three multielemental standard solutions (Fluka 70006, Fluka 70008, and Fluka 70011) supplied by Fluka (Germany) were used to evaluate the sensitivity and limits of detection of the proposed methodology. Certified values for each of the standards are displayed in Table 1.

To evaluate the applicability of the developed methodology for analysis of liquid mining samples, water lixiviates (based on the German Standard Method DIN 3814-S4 [14]) from three overbank sediment samples collected in two abandoned mining areas were analyzed: AR10, AR17 (Cartagena-La Union, Spain), and HUNSED (Oruro, Perú).

### 2.2. Preparation of standards and samples for further WDXRF analysis

Samples and standards were directly pipetted (from 1 to 6 mL) and deposited in special liquid sample holders that incorporate a tapered snap-on ring at the end of the cell for attachment of thin-film liquid sample support. The film used for this particular application was a 4.0 µm-thick prolene X-ray foil (supplied by Chemplex, New Cork, USA), which was chosen for its negligible X-ray absorption even at low energies [15]. The specimens were then dried using an infrared lamp to speed up the sample drying time. Afterwards, samples were sealed in the sample holder of the equipment for WDXRF analysis. To ensure the homogeneity of the resulting dried residue for quantitation purposes, the dried residue formed for standards and samples (approximately 1.8 cm<sup>2</sup>) was within the irradiated area (approximately 8 cm<sup>2</sup>). Therefore, the entire standard/sample mounted on the film was completely exposed to the X-ray beam.

### 2.3. WDXRF spectrometer system

A commercial WDXRF spectrometer (Bruker S4 Explorer, Karlsruhe, West Germany) was used for analysis of the different samples. This instrument is usually equipped with a 1 kW Rh-anode tube working at a voltage range of 20–50 kV and a current from 50 to 20 mA. It is possible to use primary beam filters (made of Al or Cu) between the primary radiation and the sample holder to reduce the

**Table 2**

Instrumental parameters and measurement conditions used in scanning mode (counting time: 0.1 min/step of angle 0.024° of 2θ)

Elements	I (mA)	V (kV)	Crystal <sup>a</sup>	Take off angle	Filter	Mask (mm)	Collimator (°)	Detector <sup>b</sup>	Start at 2θ	Finish at 2θ
Na, Mg, Al	50	20	OVO-55	45	None	34	0.46	FPC	15.3	28.7
K	20	50	LiF200	45	None	34	0.46	FPC	131.8	141.1
Ca, Ti	20	50	LiF200	45	None	34	0.46	FPC	78.3	102.3
Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, As, Rb, Sr, Se, Bi	20	50	LiF200	45	None	34	0.23	SC	10.0	74.2

<sup>a</sup> OVO-55: W/Si multilayer, LiF200: lithium fluoride.

<sup>b</sup> FPC: Flow proportional counter; SC: scintillator counter.

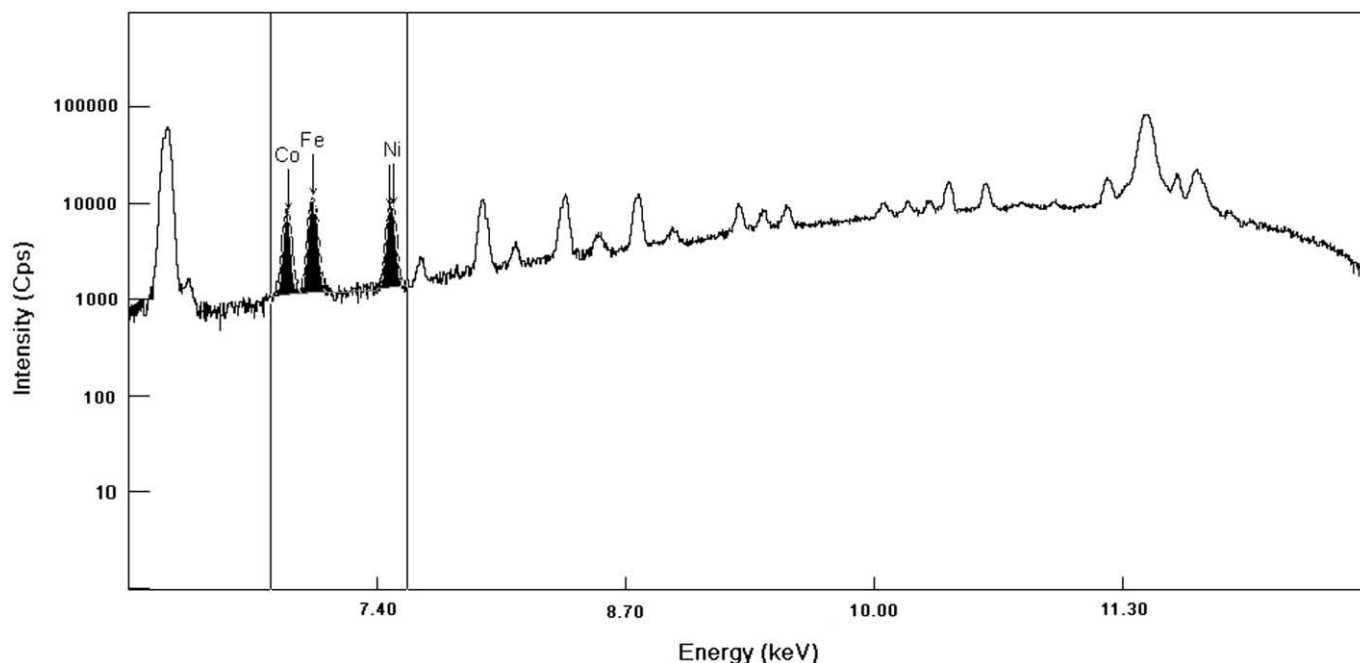


Fig. 1. WinQXAS spectra deconvolution and fitting by using predefined regions of interest (i.e., Co  $K_{\alpha}$ , the Fe  $K_{\beta}$ , and the Ni  $K_{\alpha}$  determination).

background continuum and to improve the signal-to-noise ratio. Energy resolution and efficiency for each analytical line also depend on the collimator aperture and the analyzer crystal in use. Several different collimators can be used to reduce the step/scan resolution, as well as up to eight analyzer crystals, to better enhance spectral data for a specific element. Detection can be performed using a flow proportional counter (light elements) or a scintillation counter (heavy elements). In this work, analyses were made in vacuum atmosphere. Moreover, to avoid possible problems with inhomogeneity when measuring the standards/samples, a sample spinner facility was used in all cases.

The measurement is made using a counting time of 0.1 min/step of angle ( $0.024^\circ$  of  $2\theta$ ). The total measured angle for each element is displayed in Table 2. Taking into account the elements measured, the

total measuring time for one sample was approximately 15 min. In all cases, the  $K_{\alpha}$  line was used to element determination, except for As, for which  $K_{\beta}$  was employed to avoid interferences of the As  $K_{\alpha}$  (10.53 keV) with Pb  $L_{\alpha}$  (10.55 keV). Pb and Bi were determined by using the  $L_{\beta}$  line.

#### 2.4. Spectral profile analysis

The common method for evaluation of spectra in WDXRF is by the use of net peak line intensity. This is due to the high efficiency in the analytical results from the scintillation and/or the flow counter detectors. These detectors can receive up to  $2 \times 10^6$  cps. In contrast, the common spectra evaluation in EDXRF is based on integration of the gross or net peak area due to a lower efficiency in the solid state

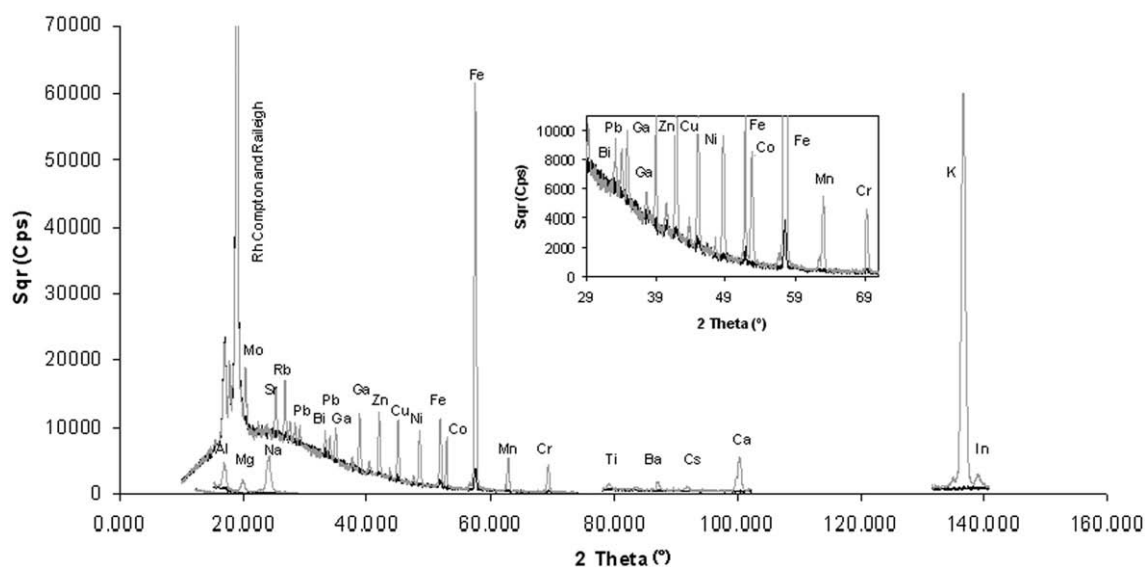
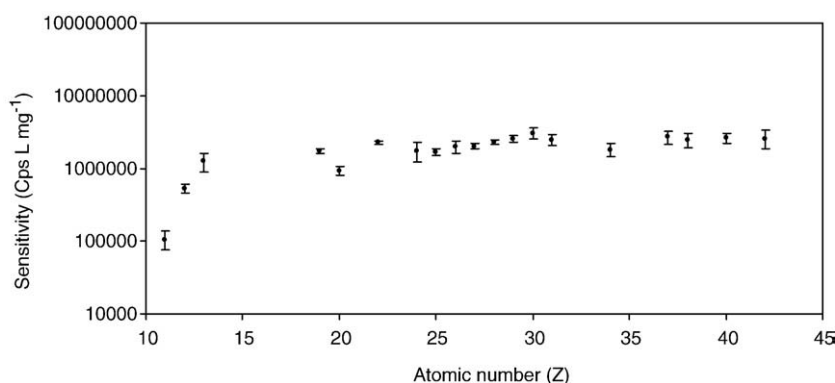


Fig. 2. WDXRF spectra obtained from analysis of the multielemental Fluka 70008 standard solution (volume of 6 mL) and a prolene film. (Grey line: standard Fluka 70008 solution; black line: prolene film).



**Fig. 3.** Elemental sensitivities calculated after measuring the three multielemental standard solutions (Fluka 70006, Fluka 70008, and Fluka 70011). Error bars represent the standard deviation from six independent measurements using increasing standard solution volumes of 1 mL (from 1 mL to 6 mL).

detectors, usually limited to a maximum count of  $5 \times 10^4$  cps. Taking into account these facts and to improve the sensitivity of the signal, the spectral data obtained by the WDXRF equipment were treated using the deconvolution software (WinQXAS) [16], traditionally used in EDXRF spectrometry, to obtain the peak areas. The total number of counts increases considering the total peak area instead of only the analytical line. This leads also to an improvement of sensibility and detection limits.

Once samples were analyzed using the measuring conditions presented in Table 2, the identification of elements from the WDXRF spectra was done by using the qualitative scanning mode linked to the equipment, which includes automatic peak and element identification.

The principle of WDXRF spectrometry is the use of different analyzer crystals to diffract and separate the different characteristic wavelengths of the elements present in the sample. For that reason, in WDXRF measurements, a multi-spectrum was obtained resulting from the use of different analyzing crystals, excitation conditions, etc. (see Table 2). The obtained multispectra were split into the different individual spectra and were converted to energies by inversion of the channels to be treated using the means of the Axil X-ray Analysis software code (inside the WinQXAS software package) to perform spectral deconvolution and fitting and to evaluate element net peak areas from the spectra.

Peak fitting was done by iteration to better adjust the peak and the background to minimize the chi-square of the fitting on each spectra. To obtain better peak fitting and avoid errors in peak identification by WinQXAS, the energy calibration of the spectra was made by using predefined regions of interest (ROIs) and the previous peak identification obtained by the software linked to the WDXRF spectrometer. An example of one of these ROIs is presented in Fig. 1.

Additionally, in order to study the possible contribution of the equipment and the sample holder to the elemental analysis of liquid samples, a blank sample (prolene film+plastic tapered holder+stainless steel sample holder) was measured. Fig. 2 shows the spectrum obtained together with that obtained from analysis of a 6 mL sample from the multielemental Fluka 70008 standard solution. An examination of the X-ray fluorescence lines revealed identifiable peaks of Fe and Cr (due to the stainless steel of the sample holder) and Cu (due to the collimators of the equipment). The contribution of these elements was eliminated by using blank sample.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Sensitivity

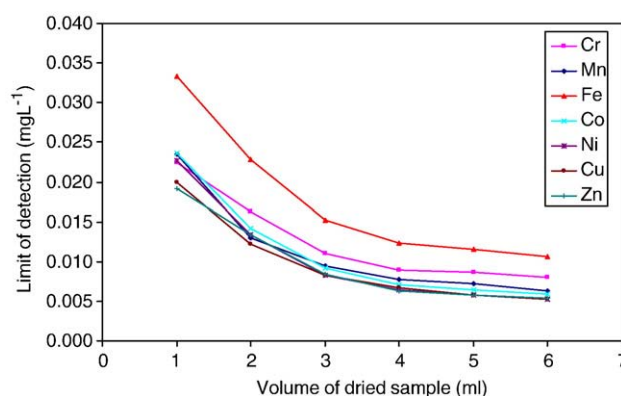
An important parameter needed to study the ability of a technique to analyze a given analyte in a given specimen is the sensitivity of the

instrument. This is defined as the net intensity obtained per unit of concentration [17]. Following this, after measuring the three multielemental standard solutions (Table 1), the experimental sensitivities for each element were estimated. The results obtained are expressed as the mean values and associated standard deviations of six independent measurements using increasing standard volumes of 1 mL (from 1 mL to 6 mL), and they are displayed in Fig. 3. As shown, no significant variations in terms of sensitivity were found when using different initial standard solution volumes to perform the WDXRF analysis. This fact proves that the sample preparation based on the dried residue method is repeatable and that the use of an internal standard to check for any inhomogeneities in the prepared samples was not required.

From Fig. 3, it can also be deduced that calculated sensitivities increase with atomic number and fall off towards the light elements, due mainly to low fluorescence yields [18]. It is important to note that using the quantitative approach proposed in this work, elemental sensitivity was enhanced by one order of magnitude compared to the conventional net spectral line intensity.

#### 3.2. Limits of detection

When a new XRF analytical program is developed, the smallest concentration of the analytes that can be detected in a specimen must be determined to check if the instrument is sensitive enough to detect all of the elements of interest. The most current detection limit used in XRF is the instrumental limit of detection, which is defined as the minimum net intensity of an analyte, expressed in a concentration unit



**Fig. 4.** Variation of the limit of detection with respect to the standard solution volume used to prepare the dried residue for WDXRF analysis.

that can be detected by an instrument in a given analytical context with a 99.5% confidence level [19]. Commonly, it is expressed as:

$$LOD_i = 3 \frac{C_i}{I_i} \sqrt{B_i} \quad (1)$$

where  $C_i$  is the concentration of element  $i$ ,  $I_i$  is the net peak area of the analytical line of element  $i$ , and  $B_i$  is the area of the corresponding background.

In the first stage, the evolution of the instrumental limits of detection calculated for each element (with respect to the dried sample volume used for WDXRF analysis) was studied (see Fig. 4). As expected, the higher the sample volume used, the lower the limit of detection was until a constant value was reached. From these results, a sample volume of 4 mL was fixed for further analysis as a compromise between the limit of detection and drying time. Moreover, by using this volume, the condition of a “thin layer” sample was ensured, and absorption effect corrections were not required. In Table 3, limits of detection obtained using a sample volume of 4 mL are presented together with the legal limits established by international legislation organisms. As shown, for all studied elements, the calculated detection limits were in the  $\mu\text{g L}^{-1}$  range. Although the minimum metal concentrations (i.e., As and Pb) that can be detected using the presented methodology are higher than the maximum content permissible in drinking water as established by international legislation organizations such as the EPA [20] and WHO [21], they are suitable for element determination in most liquid samples involved in environmental studies, such as metal mining liquid effluents [22]; they are also below the established limits of the TCLP 1311 [23] and DIN 38414-S4 [14] procedures, which are commonly used to evaluate the leaching of metals from landfill disposal. Moreover, the limits of detection achieved in this work are comparable with those obtained in other published works using conventional XRF instrumentation [15,24]. Therefore, in terms of detection limits, it can be said that the presented methodology is suitable for the intended purpose.

Also, Table 3 presents a column with the LOD calculated using only the counts of the analytical line instead of the integrated peak area. As shown, the LOD is improved by one order of magnitude using the spectral evaluation proposed in this work.

### 3.3. Analysis of mining liquid samples

As already quoted, when using a sample volume of 4 mL, correction for matrix effects was not necessary, and thus, elemental concentrations in the analyzed samples were calculated using the following expression:

$$I_i = S_i \cdot C_i \quad (2)$$

where  $I_i$  is the fluorescent intensity of element  $i$  in the analyzed sample (expressed in cps and, in this case, considered as the net peak area),  $S_i$  is the spectrometer sensitivity for element  $i$  (expressed in cps  $\text{L mg}^{-1}$ ), and  $C_i$  is the concentration of element  $i$  in the analyzed sample (expressed in  $\text{mg L}^{-1}$ ).

Calculated concentrations for the analysis of the three mining water lixiviates described in the Experimental section are presented in Table 4. Values obtained for elemental contents were also compared with the results from a former environmental monitoring work using ICP techniques (ICP-OES: Na, Mg, Al, K, Ca, Fe and Zn; ICP-MS: Ti, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Rb, Zr, Sr, Pb, and Bi).

For the studied samples and multielemental solutions, the comparison between the values obtained using the semiquantitative procedure developed here and those from the reference technique shows acceptable agreement in terms of accuracy for elements with  $Z > 20$ . For instance, for Zn, the relative error in all samples was within  $\pm 14\%$ . On the contrary, for light elements ( $Z < 20$ ), the WDXRF and the ICP technique results did not correlate as well as expected, and the concentrations were overestimated, in most cases. This fact could be explained by taking into account the complex fitting of these element peaks inherent in the use of the OVO-55 crystal for measurement purposes, which has the worst resolution. However, the determination of light elements is not required for the intended purpose, and the legal limits for these elements are also not regulated in the DIN 38414-S4 procedure (see Table 3).

Concerning metal content, it can be stated that the mining water extracts were seen to exceed the permissible values established by the German Standard Method in all cases. It is important to remark that

**Table 3**  
Limits of detection for measured elements and established legal limits (values are expressed as  $\text{mg L}^{-1}$ )

Atomic number	Element	WHO guideline values	EPA primary drinking water regulation	TCLP 1311	US-EPA	DIN 38414-S4	MMLER	LOD analytical line	LOD integrating area
11	Na	200 (a)	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	3	0.1
12	Mg	Hardness 500	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	0.2	0.02
13	Al	n.s.	0.2 (c)	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	0.2	0.01
19	K	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	0.1	0.01
20	Ca	Hardness 500	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	0.7	0.02
22	Ti	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	0.03	0.007
24	Cr	0.05	0.1	5	0.5	n.s.	n.s.	0.06	0.008
25	Mn	0.4	0.05	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	0.08	0.008
26	Fe	0.3 (a)	0.3 (c)	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	0.07	0.01
27	Co	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	0.05	0.007
28	Ni	0.02	0.1	n.s.	0.5	0.5	0.06	0.06	0.006
29	Cu	2	1.3	n.s.	2	0.3	0.05	0.05	0.007
30	Zn	3 (b)	5 (c)	n.s.	2	0.5	0.05	0.05	0.006
31	Ga	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	0.04	0.008
33	As	0.01	0.01	5	0.1	0.5	0.09	0.09	0.07
34	Se	n.s.	0.05	1	n.s.	n.s.	0.04	0.04	0.01
37	Rb	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	0.04	0.04	0.01
38	Sr	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	0.04	0.04	0.01
40	Zr	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.d.	n.d.	0.01
82	Pb	0.01	0.015	1.5	0.5	0.2	0.1	0.1	0.05
83	Bi	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.d.	n.d.	0.03

n.s.: Not established.

(a) Guidelines for drinking water in 1984.

(b) Guidelines for drinking water in 1993.

(c) Secondary drinking water regulation.

(d) MMLER (metal mining liquid effluent regulations).

**Table 4**  
Comparison of elemental concentrations in aqueous mining samples analyzed by the proposed method and by ICP techniques

Z	Element	AR10		AR17		HUNSED	
		ICP techniques	WDXRF	ICP techniques	WDXRF	ICP techniques	WDXRF
11	Na	2±0.5	162±1	2±0.5	639±5	3.0±0.5	85±2
12	Mg	10±0.3	7.0±0.1	32±10	33±4	6.7±0.5	34±1
13	Al	0.55±0.05	0.86±0.01	11±2	15±3	4.9±0.5	18±2
19	K	n.d.	7.92±0.01	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
20	Ca	635±3	190±1	577±8	223±4	15.0±0.5	13.6±0.5
22	Ti	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
24	Cr	n.d.	n.d.	n.d.	1.85±0.2	n.d.	n.d.
25	Mn	1.5±0.1	1.5±0.1	10.38±0.15	8.00±0.2	5.4±0.5	6.7±0.4
26	Fe	n.d.	1.8±0.1	n.d.	n.d.	31.8±0.2	58.7±0.8
27	Co	0.006±0.001	0.19±0.01	0.28±0.02	0.23±0.05	0.25±0.03	0.26±0.03
28	Ni	0.019±0.001	0.63±0.01	0.42±0.1	0.73±0.1	0.11±0.01	0.5±0.1
29	Cu	0.010±0.001	n.q.	1.77±0.12	2.23±0.04	3.50±0.08	4.28±0.04
30	Zn	203±2	175.4±0.2	292±12	305±5	8.8±0.2	8.3±0.1
31	Ga	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
33	As	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.007±0.002	n.d.
34	Se	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
37	Rb	n.d.	n.d.	n.d.	1.10±0.12	0.012±0.002	n.d.
38	Sr	1.4±0.2	n.q.	0.37±0.12	1.28±0.14	0.046±0.002	n.q.
49	Zr	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
82	Pb	1.72±0.28	2.55±0.02	3.75±0.15	4.14±0.21	0.054±0.010	n.q.
83	Bi	n.d.	n.d.	n.d.	1.30±0.02	n.d.	n.d.

Concentrations are expressed as mg L<sup>-1</sup>, (±: standard deviation; ICP (n=3), WDXRF (n=6)).  
n.d.: Not detected; n.q. not quantifiable.

the concentration of Zn in AR17 sample was around 150 times higher than the permissible value. High amounts of lead in the water extracts from samples collected in the Spanish mining area were also found. These data could point to the potential environmental risks associated with metal lixiviation of these overbank sediments underwater.

#### 4. Conclusions

In the present work, an WDXRF-based method following physical preconcentration has been evaluated for determining elemental composition (Na, Mg, Al, K, Ca, T, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Rb, Sr, Zr, Pb, and Bi) of liquid mining samples. The proposed methodology has several advantages, including easy handling, multi-element capacity, efficiency, and low cost per determination. In this method, the probability of contamination is low because no elaborate or extra sample preparation steps are required apart from the evaporation process. Additionally, the method is based on elemental sensitivities, and thus, samples can be quickly screened without any restrictions due to matrix effects and calibration ranges.

The proposed spectral evaluation model used in element quantification can improve the instrumental sensitivity for measurement of these elements, which is limited when determining trace levels in conventional WDXRF systems. Suitable limits of detection (from 0.005 to 0.1 mg L<sup>-1</sup>) were attained, according to the present regulatory requirements established by the TCLP 1311 (US-EPA) and DIN 38414-S4 (German Standard Method) procedures. In addition, comparison between the values obtained using the semiquantitative procedure developed and those from ICP techniques shows acceptable agreement in terms of accuracy for elements with Z > 20.

Taking into account these facts, promising results have been obtained for the future use of the WDXRF technique for element determination in mining water lixiviates, and its application could be extended to the analysis of similar liquid samples in the mining field, including the well-known acid mine drainage.

#### Acknowledgements

This study was financed by the Spanish National Research Programme (Ref. CGL2004-05963-C04-02 and Ref. CGL2007-66861-C04-01). O. Gonzalez-Fernandez gratefully acknowledges a grant from the Spanish Ministry of Science and Education (Ref. BES2005-6810).

E. Margui gratefully acknowledges the research-contract from the Spanish Council for Scientific research (CSIC, JAE-Doc Program contract). Rafael Bartroli and Merce Cabanas are acknowledged for the technical support and the ICP measurements. Two anonymous reviewers and the editor of the journal are acknowledged for their constructive comments that helped to improve the article quality.

#### References

- [1] J. Morillo, J. Usero, I. Gracia, Partitioning of metals in sediments from the Odiel River (Spain), *Environ. Int.* 28 (2002) 263–271.
- [2] E. Galán, J.L. Gómez-Ariza, C.J. Fernández-Caliani, E. Morales, I. Giráldez, Heavy metal partitioning in river sediments severely polluted by acid mine drainage in the Iberian Pyrite Belt, *Appl. Geochem.* 18 (2003) 409–421.
- [3] D.K. Nordstrom, C.N. Alpers, J.W. Ball, Measurements of negative pH and extremely high metal concentrations in acid mine water from Iron Mountain, California, *Geological Society of America Annual Meeting, Abstract with Programs*, vol. 16, 1991.
- [4] L.R. Bravo-Sánchez, B. San Vicente de la Riva, J.M. Costa-Fernández, R. Pereira, A. Sanz-Medel, Determination of lead and mercury in sea water by preconcentration in a flow injection system followed by atomic absorption spectrometry detection, *Talanta* 55 (2001) 1071–1078.
- [5] M. Montes, J.I. García, A. Sanz-Medel, Semiquantitative element analysis of water samples using double focusing inductively coupled plasma mass spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* 13 (1998) 1027–1032.
- [6] F.M. Fernández, J.D. Stripeikis, M.B. Tudino, O.E. Troccoli, Fully automatic on-line separation preconcentration system for electrothermal atomic absorption spectrometry: determination of cadmium and lead in sea-water, *Analyst* 122 (1997) 679–684.
- [7] T.D. Hettipathirana, Speciation of sub-parts per billion levels of Cr (III) in waters by solid-phase absorption followed by thin layer X-ray fluorescence spectrometry, *X-Ray Spectrom.* 30 (2001) 330–337.
- [8] L.P. Eksperianova, A.B. Blank, Y.N. Makarovskaya, Analysis of waste water by X-ray fluorescence spectrometry, *X-Ray Spectrom.* 31 (2002) 259–263.
- [9] M.A. Barreiros, M.L. Carvalho, M.M. Costa, M.I. Marques, M.T. Ramos, Application of total reflection XRF to elemental studies of drinking water, *X-Ray Spectrom.* 26 (1997) 165–168.
- [10] M.M. Costa, M.L. Carvalho, M.A. Barreiros, I. Queral, Multi-element characterization of estuarine sediment and waters, *X-Ray Spectrom.* 28 (1999) 410–413.
- [11] R. Van Grieken, Preconcentration methods for the analysis of water by X-ray spectrometric techniques, *Anal. Chim. Acta* 143 (1982) 3–34.
- [12] A. Montero Álvarez, J.R. Estévez, R. Padilla Álvarez, Heavy metal analysis by nuclear related techniques. Application of APDC precipitation and energy dispersive X-ray fluorescence, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 245 (2000) 485–489.
- [13] O. Gonzalez-Fernandez, I. Queral, M.L. Carvalho, G. García, Elemental analysis of mining wastes by energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF), *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., B Beam Interact. Mater. Atoms* 262 (2007) 81–86.
- [14] DIN 38414-S4: German standards methods for the examination of water, waste water and sludge; group S (sludge and sediments); determination of leachability by water (S4).

- [15] B. Zawisza, R. Sitko, Determination of trace elements in suspensions and filtrates of drinking and surface water by wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometry, *Anal. Bioanal. Chem.* 384 (2006) 1600–1604.
- [16] Win QXAS, IAEA Laboratories, Seibersdorf (Austria), Version 1.3, 1997–2001, <http://www.iaea.or.at/programmes/ripc/physics/faznic/winqxas.htm>. (May, 2008).
- [17] R.M. Rosseau, Detection limit and estimation of uncertainty of analytical XRF results, *Rigaku J.* 18 (2001) 33–47.
- [18] R. Jenkins, X-ray fluorescence spectrometry. Chemical analysis, A Series of Monograph on Analytical Chemistry and Its Applications, vol. 152, A Wiley-interscience publication, USA, 1999.
- [19] R.E. Van Grieken, A.A. Markowicz (Eds.), *Handbook of X-ray Spectrometry. Methods and Techniques*, Marcel Dekker, Inc., New York, 1993.
- [20] Drinking water contaminants. Environmental protection agency (EPA): <http://www.epa.gov/safewater/contaminants/index.html#listmcl> (May, 2008).
- [21] Guidelines for drinking water quality 3rd Edition, World Health Organization, 2006.
- [22] Metal mining liquid effluent regulations and guidelines (EPS 1-WP-77-1). The Green Lane, Environment Canada's World Wide Web site. <http://www.ec.gc.ca/NOPP/docs/rpt/1mm9/en/c2.cfm> (May, 2008).
- [23] Toxicity Characterisation Leaching Procedure (TCLP), Final Rule 261, 55 FR, Environmental Protection Agency (EPA), US Government Printing Office, Washington, DC, 1990.
- [24] B. Kot, R. Baranowski, A. Rybak, Analysis of mine waters using X-ray fluorescence spectrometry, *Pol. J. Environ. Stud.* 9 (2000) 429–431.





## **ANEXO 1**

### **TRABAJO 4**

#### **Autores y año de publicación:**

Gonzalez-Fernandez, O., Queralt, I. 2010.

#### **Título:**

Fast elemental screening of soil and sediments profiles by small spot Energy Dispersive X-Ray Fluorescence (EDXRF): Application to mining sediments geochemistry.

#### **Revista:**

Applied Spectroscopy, 64 (9), 1044-1053.

**SCI impact factor:** 1.564 (2009) Q2 Instrumentation

#### **Justificación y objetivos:**

En este trabajo se proponía la utilización de un equipo comercial de fluorescencia de rayos X por dispersión de energías con resolución submilimétrica para determinar la contaminación por metales a diferentes niveles de profundidad en el registro sedimentario de ramblas mineras.

#### **Conclusiones:**

En el artículo se detallan las posibilidades de uso de instrumentación de fluorescencia de rayos X por dispersión de energía para el monitoreo rápido de metales en sondeos extraídos en ambientes sedimentario de zonas contaminadas y con una muy buena resolución (nivel submilimétrico). También, el análisis estadístico de los datos obtenidos permite la interpretación de los procesos y ritmos de vertido a la cauce de residuos en períodos históricos recientes.



# Fast Elemental Screening of Soil and Sediment Profiles using Small-Spot Energy-Dispersive X-ray Fluorescence: Application to Mining Sediments Geochemistry

OSCAR GONZALEZ-FERNANDEZ\* and IGNACIO QUERALT

Laboratory of X-ray Analytical Applications–LARX, Institute of Earth Sciences, “Jaume Almera”, Spanish Council for Scientific Research–CSIC, Sole Sabaris Street s/n, 08028 Barcelona, Spain

Elemental analysis of different sediment cores originating from the Cartagena–La Union mining district in Spain was carried out by means of a programmable small-spot energy-dispersive X-ray fluorescence (EDXRF) spectrometer to study the distribution of heavy metals along soil profiles. Cores were obtained from upstream sediments of a mining creek, from the lowland sedimentation plain, and from a mining landfill dump (tailings pile). A programmable two-dimensional (2D) stage and a focal spot resolution of 600  $\mu\text{m}$  allow us to obtain complete core mapping. Geochemical results were verified using a more powerful wavelength-dispersion X-ray fluorescence (WDXRF) technique. The data obtained was processed in order to study the statistical correlations within the elemental compositions. The results obtained allow us to observe the differential in-depth distribution of heavy metals among the sampled zones. Dump site cores exhibit a homogeneous distribution of heavy metals, whereas the alluvial plain core shows accumulation of heavy metals in the upper part. This approach can be useful for the fast screening of heavy metals in depositional environments around mining sites.

Index Headings: Heavy metals; Mining sites; Geochemistry; Energy-dispersive X-ray fluorescence; EDXRF; Wavelength-dispersive X-ray fluorescence; WDXRF.

## INTRODUCTION

Mining and mineral processing related to the exploitation of sulfide ore bodies is one of the most important causes of pollution of the surface soil layers around mining sites.<sup>1–3</sup> Mining activities have a strong environmental impact because normally less than 1% of processed material is recovered as useful metal.<sup>4</sup> The rest is considered waste and is deposited in different forms depending on the historical period, the place, and the environmental legislation at the time of exploitation. Samples used in this study were taken from the former Pb–Zn mining district of Cartagena–La Union located in the southeast of Spain (see Fig. 1). In this zone the mining wastes were mainly deposited in three forms: initially, mining waste was disposed of in numerous ephemeral creeks present in this region, and later waste was disposed of in mine tailings piles. Finally, weathering and erosion processes redistributed the waste material over the alluvial plains of the lowland region, reaching, in some cases, coastal areas.<sup>5</sup>

After deposition, study of the distribution of heavy metals in soil profiles can offer good knowledge for understanding the mining processes, the pollution events recorded in sedimentary profiles, and also the post-depositional migration of metals along horizontal soil layers. The elemental content of soils or sediments has been classically analyzed using chemical

methods, including acid digestion plus either atomic absorption or inductively coupled techniques,<sup>6</sup> on discrete samples. However, these procedures are extremely tedious when an elevated number of analyses are required. In this situation, the use of direct solid-state analytical techniques that provide fast analytical screening seems more adequate. The X-ray fluorescence techniques can be a good solution for this kind of analysis. Wavelength-dispersive X-ray fluorescence (WDXRF) has been the usual solution in geochemical studies, but the study is restricted to a discontinuous sampling along core profiles.

During the last decade, energy-dispersive X-ray fluorescence (EDXRF) instrumentation for the analysis of sediment cores has been successfully applied both for recent environmental pollution,<sup>7,8</sup> climatic change,<sup>9–12</sup> and environmental changes<sup>13–15</sup> recorded in Miocene through Quaternary sediments. In recent years, the development of an XRF core scanner, by the NIOZ at Holland and further innovated by Avaatech<sup>®</sup>, has allowed studies to be carried out using EDXRF with a resolution of the instruments between 1 cm and 2 mm. Recently, such instrumentation has been implemented as a routine technique in continuous marine core sediment analysis.<sup>16,17</sup> This technique has the great advantage of analyzing the sample directly after splitting the core in half. Nevertheless, considering the sedimentation rates in river stream channels and lowlands, where many of the geochemical changes occur on the millimeter or sub-millimeter scale, changes in geochemistry should be studied at this dimensional scale. Currently the only instrumentation reported in the literature with this spatial resolution for analysis of mining sediments is the EDXRF-Geoscanner developed by the BGR (Hannover, Germany)<sup>18</sup> in cooperation with COX AB, Gothenburg, Sweden, and the use of synchrotron light sources. These days, the use of a synchrotron light source<sup>19</sup> enables better levels of spatial resolution in core scanning analysis,<sup>20–22</sup> but access to synchrotron light sources is not easy and the possibility of using low-cost instrumentation at this scale could be interesting.

Additionally, due to changes in matrix composition from one point to another, the results can only be considered at a semi-quantitative level. A quantitative calibration approach has been carried out by the analysis of individual core samples using inductively coupled plasma–optical emission spectroscopy (ICP-OES) that were previously analyzed using the core-scanner.<sup>8</sup> This assumption of the results obtained by ICP-OES as quantitative results of the total metal content could be erroneous because the dissolution of the metals in some cases is incomplete, as is demonstrated in the literature.<sup>23</sup> The aim of this study is to demonstrate the feasibility of low-cost EDXRF instrumentation for the quick assessment of the spatial

Received 3 March 2010; accepted 1 June 2010.

\* Author to whom correspondence should be sent. E-mail: ogonzalez@ija.csic.es.

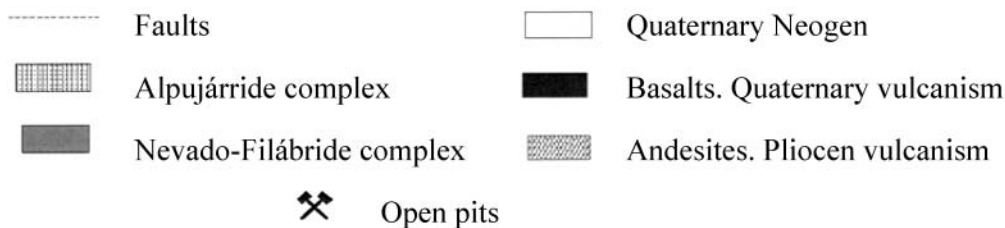
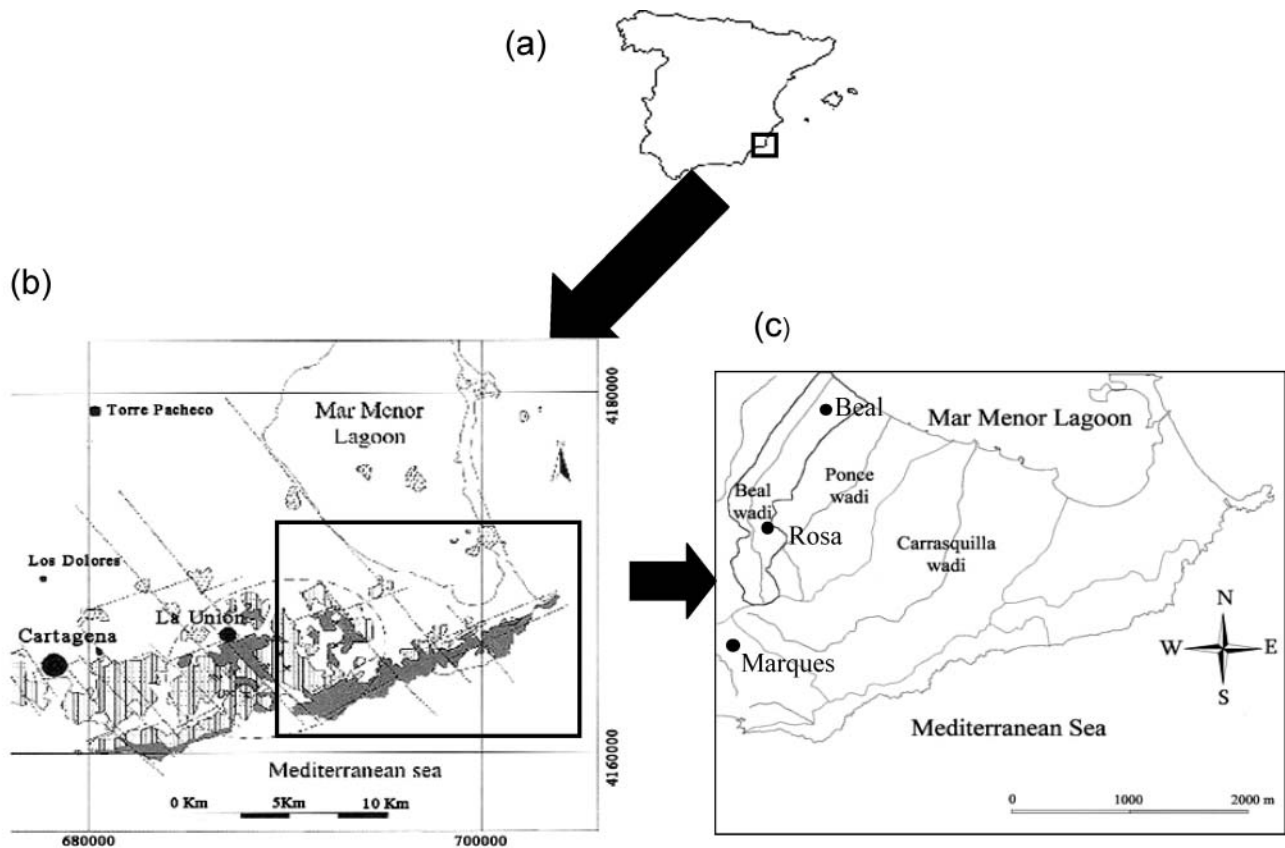


FIG. 1. Location map of the study zone: (a) General location map of the Cartagena–La Union mining district in Spain. (b) Geologic map of the region (modified from Garcia, C., 2004). (c) Location of the Beal wadi and the sampling points.

distribution of metal pollution in core profiles to determine its presence and the geochemical relationships among the different elements making up the metal pollution.

## MATERIALS AND METHODS

**Site Description.** The Cartagena–La Union mining district is one of the oldest Spanish mining districts. This region is situated in the most southeastern part of Spain and contains one of the largest lead and zinc ore deposits in southern Europe, which has been exploited since Phoenician and Carthaginian times. However, this activity was only important during certain determined historical periods. During the age of the Roman Empire, Pb production peaked at 45 000 tons per year during the II and I century BC.<sup>24,25</sup> Later, between 1840 and 1930, the mining at Cartagena–La Union reached its maximum exploitation levels. Finally, there was an important new exploitation period between 1953 and 1991 due to the improvement of hydrometallurgical techniques, with the development of the

flotation extractive processes. These techniques allowed the recovery of a larger percentage of Pb and Zn from the ore and maintained the mean productions of Pb and Zn during the 19th and 20th centuries.<sup>26</sup>

The de Cartagena–La Union area extends to an area of approximately 100 km<sup>2</sup>, with a length of 20 km. The climate in the area is typical semiarid Mediterranean, characterized by an annual mean precipitation of approximately 300 mm, with a range between 250 and 350 mm/year, distributed in a few intensive rainfall events.<sup>27</sup> This climate and the topography of the region promote the presence of ephemeral creeks, or “wadis”, which are dry riverbeds having sporadic short intense stream flow episodes causing flooding in lowlands. Twelve large open pits were mined during the 20th century and more than 3000 mining wells were constructed during the exploitation period.<sup>28</sup> The former widespread mining activity created a large number of small waste tailings piles in the zone, which became point sources for dissemination of pollution.

**Sample Collection.** Three sediment core samples were

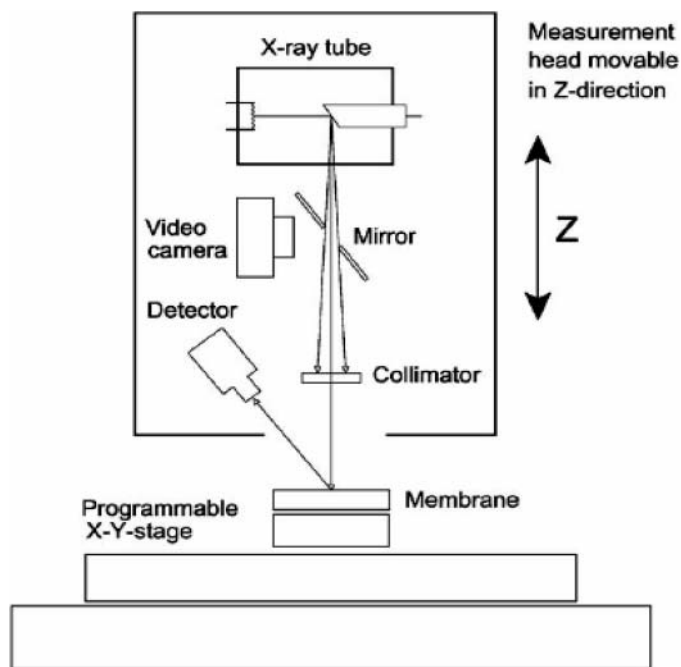


FIG. 2. Schematic of the Fischer XDAL EDXRF spectrometer.

obtained from locations (see locations marked in Fig. 1) with presumably different metal accumulation processes. The first one was taken from the overbank sediments in the uplands of the El Beal wadi, downstream in the vicinity of the old mineral treatment factory called Rosa. The second core was obtained in the alluvial plain of the same creek course near the Mar Menor lagoon, and the third core was extracted in a tailing dam called Marques de Pejar, near Portman village.

Cores were collected using a PVC corer with a diameter of 7 cm, to a depth of about 30 cm. Samples were stored in a freezer at 4 °C. The cores were split into two halves to have a flat surface on which to carry out analysis. Half of the cores were analyzed and the other half were kept for replicates. Before the analysis, the cores were dried at room temperature to minimize the background in the EDXRF spectra.<sup>29</sup>

**Analytical Instrumentation and Operating Conditions.**  
**Energy-Dispersive X-ray Fluorescence.** A Fischerscope XDAL EDXRF spectrometer (Fischer GmbH, Germany) was used for the analysis of the cores. This is a low-cost instrument that was initially designed in order to carry out layer thickness measurements and metal coatings analysis by using a small-spot (0.2 to 1 mm) X-ray beam. Because the instrument works under non-vacuum conditions, it is unsuitable for measuring low-Z elements. This instrument is not very complex (see Fig. 2) and allows fast results to be obtained without special conditions (helium purge, analyzing crystals, goniometer, etc.). The instrument is equipped with a micro-focus tungsten X-ray tube and a beryllium window, operating at 10, 30, or 50 kV and at a maximum intensity of 1 mA, a Si-Pin detector with 180 eV of resolution at Mn K $\alpha$ , several filters (Ni and Al) to improve peak/background ratio, and four X-ray beam collimators (0.2, 0.6, 1, and 2 mm in diameter). Instrumental and operating conditions used in this study are shown in Table I. The software attached to the instrument (WinFTM, Fischer GmbH) allows us to obtain qualitative and/or quantitative data using

TABLE I. Instrumental parameters and measurement conditions.

Fischer EDXRF spectrometer	
X-ray tube:	
Voltage	50 kV
Current (max)	1 mA
Power (max)	50 W
Target tube	Tungsten
Filter	None
Focal spot	0.6 mm
Acquisition time	50 s
Number of measurements	Mapping: 864 (18 × 48) Line: 250–300

fundamental parameter calibration or empirical standard-based evaluation models.

**Wavelength-Dispersive X-ray Fluorescence.** The sediment core samples were also analyzed using a commercial WDXRF spectrometer (Bruker S4 Explorer) equipped with a Rh anticathode X-ray tube of 1 KW (0–50 kV, 0–50 mA), four analyzer crystals (OVO-B, OVO-55, LiF 200, and PET), a flow proportional counter for light-element detection, and a scintillation counter for heavy-element detection. This equipment allows the determination of a wide range of analytical elements (from Be to U) with a typical measuring time of 20 to 60 s per element. Energy resolution and efficiency for each analytical line were determined both by collimator aperture and analyzer crystal used (i.e., resolution combining the two effects for Cu K $\alpha$  line was 40 eV). Analysis was carried out in a vacuum atmosphere, allowing the detection of low-Z elements.

All the samples were analyzed to obtain a spectrum to identify the elements of the samples, and the quantification was carried out using a standardless analysis made by the software provided with the equipment (Spectra Plus/Bruker AXS).

**Analytical Methodology. Energy-Dispersive X-ray Fluorescence.** Analytical runs were carried out in two modes: (1) the scan line mode along the core length to observe the elemental distribution along a line profile (250–300 points of analysis), and (2) the mapping scan mode, to visualize the distribution along the overall surface obtained from the core splitting (gridding of 18 × 48 points). Analysis was done in spot areas of 600  $\mu\text{m}$ .

The intensities of Ca, Ti, Mn, Fe, Zn, As, Rb, Sr, Zr, and Pb were determined from elemental integrated characteristic peak areas (total counts per second, cps). The evaluation of these elements was carried out using the K $\alpha$  line of the elements in the case of Ca, Ti, Mn, Zn, Rb, and Sr; the K $\beta$  line for Fe (to avoid interferences with Mn), As (for the interferences with Pb L $\alpha$ ) and Zr (interferences with Pb L); and the L $\beta$  line for Pb.

**Wavelength-Dispersive X-ray Fluorescence.** To ensure that the intensities obtained by EDXRF are representative of the quantitative variability of elements in the samples, the Rosa core was split into slices of 2 cm. These subsamples were prepared in pressed pellet forms consisting of 5 g of sample plus 0.4 g of Elvacite (methyl-methacrylate) binding agent for WDXRF analysis. These pellets were measured using a Bruker S4 Explorer Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence (WDXRF) spectrometer. The average intensities obtained by EDXRF (integrating all the points of the 2 cm area) were compared with the quantitative data obtained by WDXRF employing a standardless calibration. The comparison obtained for Pb and Zn can be seen in Figs. 3a and 3b, respectively. It is

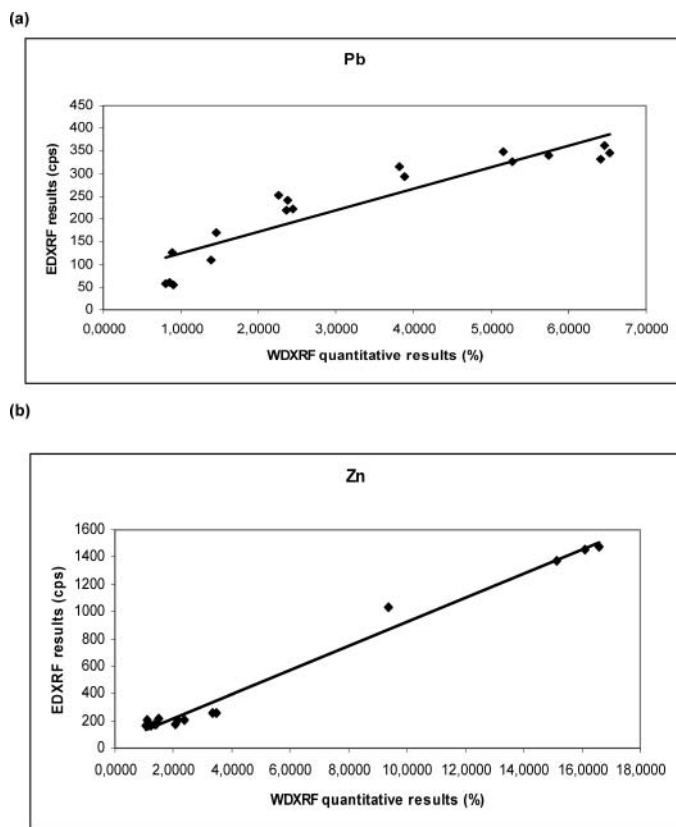


FIG. 3. (a) Comparison of EDXRF intensities vs. WDXRF quantitative results for Pb on the Rosa core. (b) Comparison of EDXRF intensities vs. WDXRF quantitative results for Zn on the Rosa core.

very important to remark here that the only objective of this comparison is to prove the utility of the EDXRF methodology as a screening method to observe important variations as they exist in polluted mining sediments. This is not a quantitative calibration, which, as shown in some previous works,<sup>30–33</sup> is very complex and in the opinion of the authors of this paper is nearly impossible for this kind of sample in which the specimen of every analysis is very different (important matrix variations, inhomogeneity, roughness of sample, X-ray absorption, etc.).

**Statistical Procedures.** Descriptive statistical parameters, such as mean, maximum, minimum, standard deviation, and coefficient of variation (CV), of all the measured elements were calculated for every core. The CV is the simplest index of variability in soils and allows us to identify the more changing variables, which are the variables that could serve to explain the processes occurring in soils. Wilding and Drees<sup>34</sup> examined a range of pedological characteristics and placed them into three arbitrary categories: least variable (CVs < 15%), moderate (CVs 15–35%), and most variable (CVs > 35%).

Moreover, in order to assess the relationships between the different elements of each core, a Pearson correlation matrix was applied for elemental intensities obtained from each of the different 864 points measured in each core.

Finally, factor analysis by means of principal components extraction was used. The objective of factor analysis is to simplify the study of complex data systems by identifying a relatively small number of factors that can be used to represent relationships among groups of many inter-related discrete

variables. R-mode factor analysis of the data set was carried out. It was performed following the considerations and methodological procedures previously detailed in the literature.<sup>35,36</sup> The methodology involved was: (1) standardization of data, (2) computation of a correlation matrix, (3) extraction of principal factors matrix, and (4) rotation of the factor matrix by the Varimax rotation. Only factors with eigenvalues greater than 1 were considered in order to simplify the system.<sup>37</sup>

## RESULTS AND DISCUSSION

The focus of the discussion will be the distribution of metals in the first centimeters of the core samples and the geochemistry of the sediments. The Cartagena–La Unión mining district was a Pb-Zn district and wastes were thrown along the wadis present in the zone over many years. For that reason, the study of variation of metals in the first centimeters of the overbank sediments of wadis can be very interesting. Also, the other big problem in the mining zone was the presence of mine tailings.

Table II shows the descriptive statistics for the 864 points analyzed for every core and for the total data. The coefficients of variation show us that the variability of the elements in the different cores is in general high, according to Wilding and Drees<sup>34</sup> (high variability CVs > 35%). The elements that show particularly high variability in all the cores are Pb and Zn; this indicates to us that these two elements vary along the profile in all the samples due to the pollution processes. We also selected Fe and As, two other elements that are associated with the mineralization of the zone and which also present high variability in two of the three cores.

The mappings of Pb, Zn, Fe, and As in the Rosa (overbank sediments of mid-course), Beal (alluvial plain), and Marques (Mine tailing) samples are compared in Fig. 4 in order to observe differences in the distributions of the metals. The mapping intensities were scaled in order to facilitate visual observation of the variations along the profile.

Regarding the total values, Pb and Zn are more concentrated at Rosa and Fe is more concentrated at Beal and at the Marques tailing. This is due to the fact that at Rosa the sediments are principally the froth flotation residues from a concentration plant situated nearby, while at Marques there is probably a mix between residues from froth flotation and some residues from the iron foundries, and at Beal there is a mix of all the pollutant processes of the zone, along with natural erosion.

Regarding these variations, at Rosa different layers are clearly marked by the Pb and Zn content. These layers are probably due to variations in the metals exploited. Mining companies always exploit metals depending on current metal prices, leading to exploitation during some periods of only one metal, while discarding the concentration wastes of these metals. The high values of Pb and Zn detected at Rosa are due to the fact that this point is situated near a hydrometallurgical plant where during some years, wastes were thrown in this creek. Observing the mappings of Rosa, we can clearly observe four layers correlating to the concentration of Pb and Zn. First we have a layer from 0 to 11 cm with high contents of Pb and Zn. Underneath that layer, there is another layer with high Pb content from 11 to 18 cm. At approximately 20 cm, we have another layer with high Zn content that is not so uniformly distributed, and finally at 30 cm Pb concentration again increases.

The thickness of the layers depends principally on two

factors: first, the input of metals to the basin, and second, the width of the basin at the sampled point. These two factors, along with the low rains in the zone, provoke the accumulation of metals in thick layers. Inevitably, due to rain and gravity, these sediments are eroded and transported to the alluvial plain. The difference between Rosa and Beal is that at Beal we only observed the accumulation of metals in the first 5 cm, while at Rosa we observed thick layers with high accumulations of heavy metals. This is due to the large area of the alluvial plain, which allows a greater spread of metals and the formation of a thin layer with the incoming sediments from the initial part of the wadi.

In contrast to these variations of Pb and Zn that can be observed in the wadi samples, in the Marques sample we observed a more homogeneous concentration of these elements in the first centimeters. The in-depth profiles (see Fig. 5) allow us to observe that the concentrations of Pb and Zn at Beal are more stable and the peak of metals in the upper centimeters can be clearly observed. However, at Marques, the in-depth variation shows more variable results at the millimeter scale, but a more homogeneous behavior along the profile.

Regarding Fe and As, concentrations along the profiles are more homogeneous than Pb and Zn. In the case of Fe, the large intensity observed at Marques and Beal compared to Rosa is remarkable. This would be due to the presence of Fe oxides in the mine tailings and their natural erosion.<sup>28</sup> During some time, Fe oxides produced during the smelting process were thrown directly on tailings piles, and this probably explains the high Fe intensity levels at Marques. Finally, As has a similar distribution to Fe because these two elements are associated in the mineralization of the zone, which has important amounts of pyrite and Fe oxides due to the natural weathering processes and human mining.<sup>38</sup>

The association of elements is confirmed by the correlation matrix for each sampling point. In Table III can be observed the correlation matrices for the three cores. An important correlation of Fe and Zn with Ti was observed at Rosa. This fact, plus the high absolute values of Zn, confirms that these elements are concentrated due to the fact that Ti is a terrigenous conservative element, and the association of this element with others implies that these are in the same proportions as the naturally occurring metals. The association of Pb with As is also confirmed.

Good correlation between Pb and As could be observed at Beal, but in this case there is a weaker relation than at Rosa due to the dilution effect of the alluvial plain, which reflects all the pollution in the entire basin.<sup>39-41</sup> Moreover, a correlation of Fe with Ti and Mn can be observed. This is probably due to the natural relationship of these elements and the erosion of the wadi.

At Marques we observed the important correlation of Mn, Fe, Zn, and Ti. These are elements related to iron, and the observed correlation can be related to the redox processes in the superficial sediments of the tailings. In all three samples we observed a weak correlation among Ca and other terrigenous elements such as Ti, Mn, Rb, Sr, and Zr, which are also widespread in the mining area.

We also carried out a factor analysis in order to simplify the data set for multivariate analysis and confirm these relationships. The descriptive statistics of all the cores show us that the variance of all the elements can be important in the different samples; this can be due to the concentration processes of the

**TABLE II.** Basic descriptive statistics from the total data and from the different cores. (Mean, minimum, and maximum values are in cps).

	Valid N	Mean	Minimum	Maximum	Std.Dev.	COV (%)
Total						
Ca	2592	13	0	187	21	155
Ti	2592	5	0	101	6	126
Mn	2592	11	0	272	16	147
Fe	2592	113	0	1718	224	199
Zn	2592	101	0	1758	263	260
As	2592	1	0	14	3	236
Rb	2592	0.4	0	1	0.18	45
Sr	2592	2	0	19	1	44
Zr	2592	1	0	2	0.25	30
Sn	2592	2	0	101	2	152
Pb	2592	21	0	212	24	115
Rosa						
Ca	864	57	3	187	25	44
Ti	864	18	1	37	7	37
Mn	864	39	1	272	29	75
Fe	864	587	14	1410	275	47
Zn	864	619	6	1758	390	63
As	864	6	1	14	3	47
Rb	864	1	0	3	1	47
Sr	864	8	2	13	4	48
Zr	864	5	0	9	1	25
Sn	864	3	0	4	1	28
Pb	864	59	6	212	39	65
Beal						
Ca	864	48	18	102	14	30
Ti	864	19	9	54	5	25
Mn	864	47	23	82	9	18
Fe	864	1178	594	1718	170	14
Zn	864	25	12	58	9	37
As	864	3	2	5	0.63	22
Rb	864	5	2	7	0.74	14
Sr	864	6	3	9	0.97	16
Zr	864	5	3	6	0.61	13
Sn	864	1	0	3	0.28	22
Pb	864	21	10	67	7	35
Marques						
Ca	864	33	3	99	20	59
Ti	864	13	3	26	5	38
Mn	864	32	4	208	21	65
Fe	864	868	98	1591	335	39
Zn	864	38	5	73	14	38
As	864	4	1	7	1	35
Rb	864	5	1	12	2	34
Sr	864	6	1	12	2	33
Zr	864	4	1	8	1	30
Sn	864	1	0	3	0.39	32
Pb	864	40	6	89	16	40

mining process, which provokes significant variability of all the measured elements.

R-mode factor analysis of the data obtained for the different cores shows that different factors explain the variance. At Rosa and Beal there are three important factors that account for 75% of the variance. Meanwhile, at Marques there are only two important factors, with eigenvalues greater than 1, that explain 75% of the variance (Tables IV and V).

At Rosa, the most important factor, which explains nearly 45% of the variance, is characterized by high positive loads of Ti, Mn, Fe, and Zn; the second factor is characterized by high positive loads of Pb and As. Finally, the third factor has high loads of Rb, Sr, Zr, and Sn. It can be assumed that factor 1 is due to the enrichment of the material due to the processes at the concentration factory present at Rosa, which produces an enrichment of Zn that probably is not used and the iron oxides and related elements. Factor 2 represents the elements

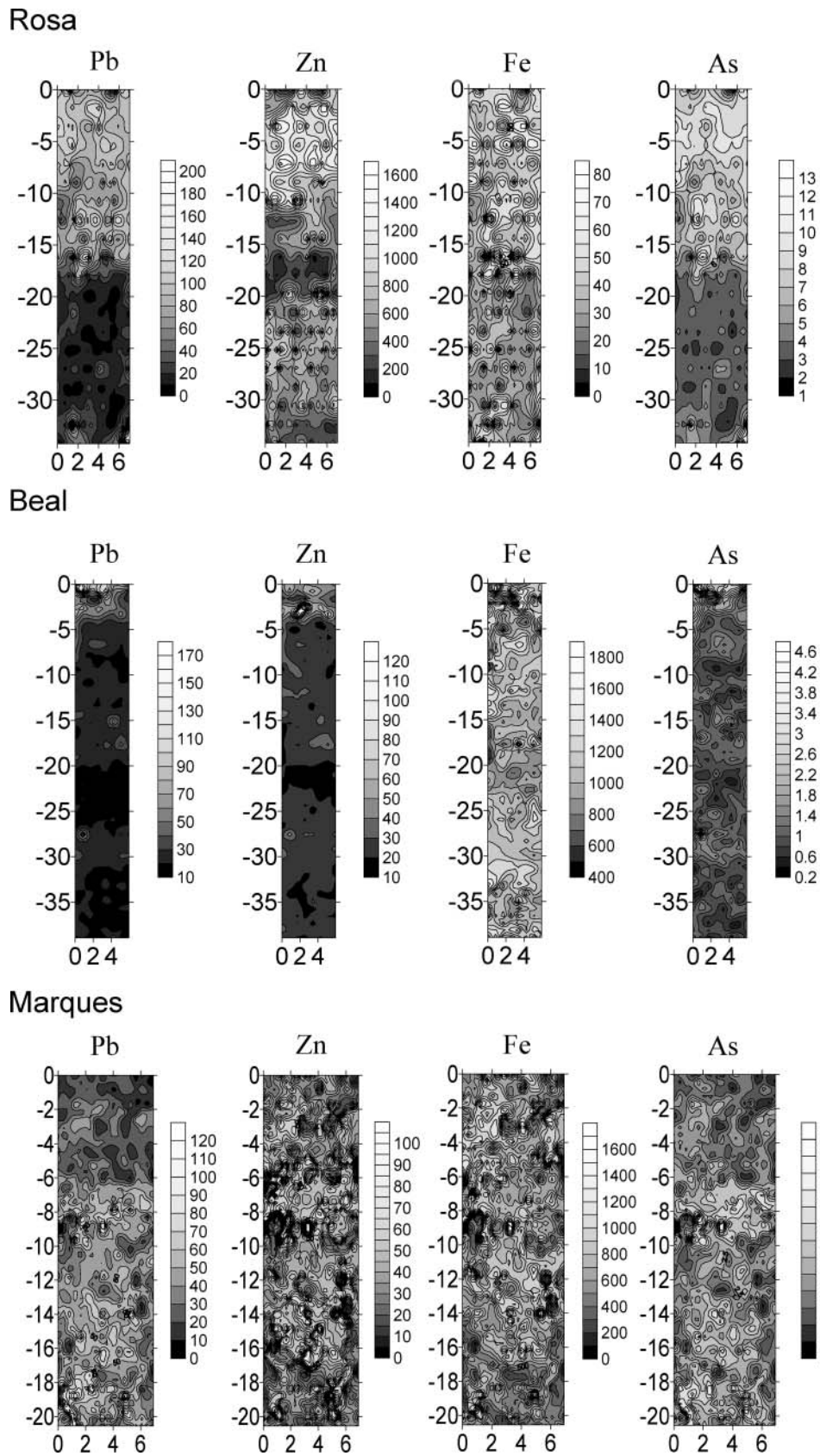
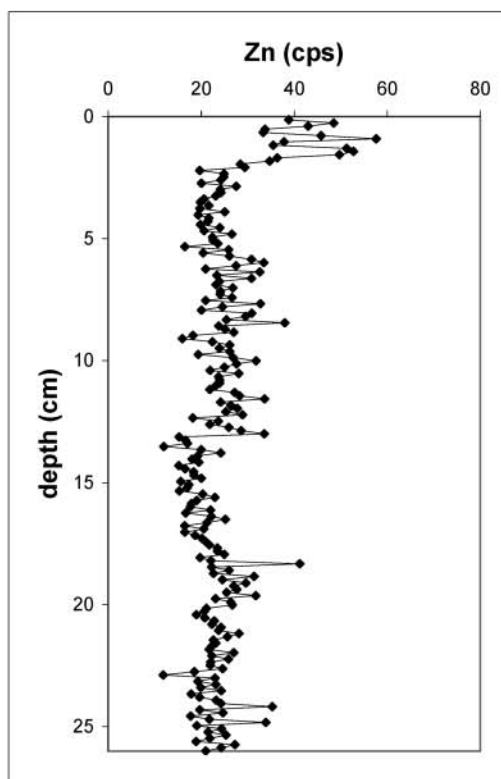
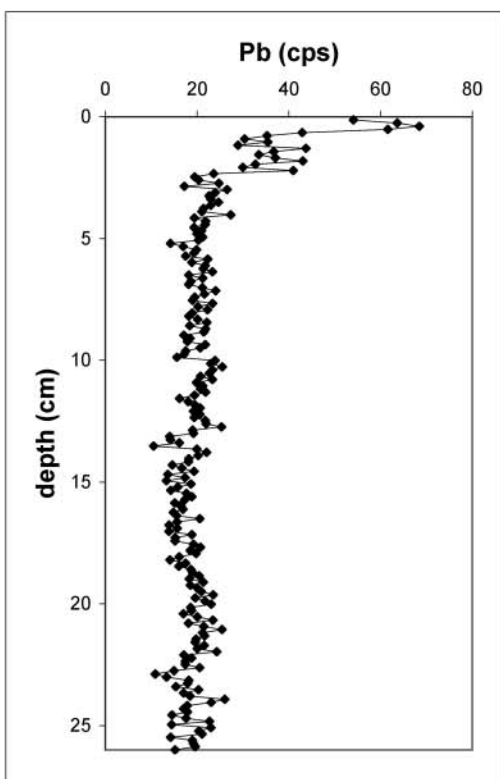


FIG. 4. Mapping of EDXRF intensities obtained for Pb, Zn, Fe, and As at the three studied locations (X-ray intensity data is in cps and spatial scale is in cm).



Beal



Marqués

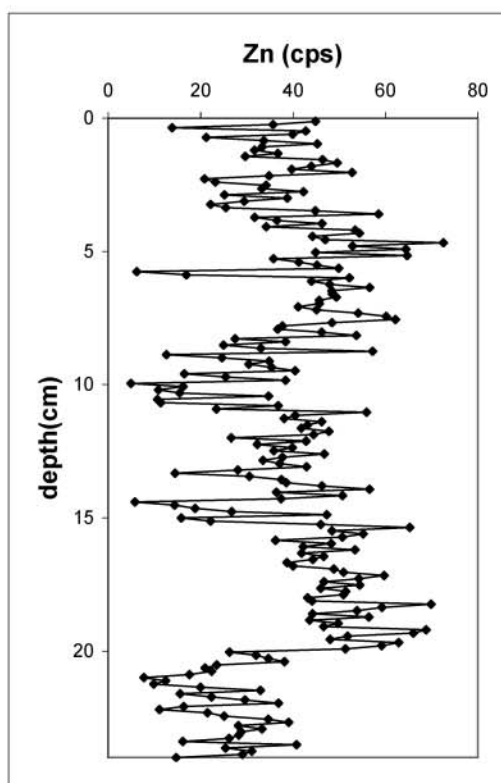
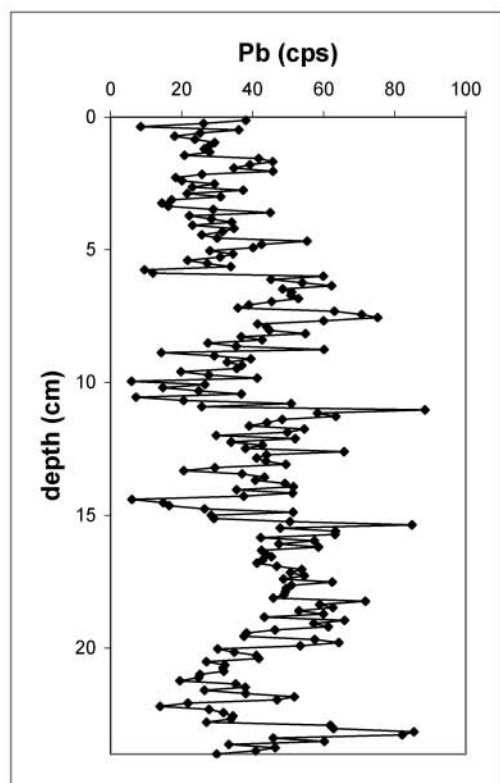


Fig. 5. Vertical profile of EDXRF intensities for Pb and Zn for the cores from Beal and Marqués.

**TABLE III. Correlation half matrix. Elemental data from the different cores. (Bold values are the Pearson correlation coefficients with values > 0.70).**

	Ca	Ti	Mn	Fe	Zn	As	Rb	Sr	Zr	Pb
Rosa										
Ca	1.00									
Ti	0.48	1.00								
Mn	0.14	0.40	1.00							
Fe	0.50	<b>0.81</b>	0.32	1.00						
Zn	0.25	<b>0.70</b>	0.19	0.28	1.00					
As	0.38	0.56	-0.06	0.60	0.35	1.00				
Rb	0.44	0.54	0.21	0.54	0.67	<b>0.73</b>	1.00			
Sr	<b>0.73</b>	0.48	0.32	0.48	0.49	0.48	0.50	1.00		
Zr	0.53	<b>0.70</b>	0.45	0.65	0.64	0.61	0.67	0.48	1.00	
Pb	0.32	0.46	-0.09	0.58	0.22	<b>0.95</b>	<b>0.71</b>	0.52	0.51	1.00
Beal										
Ca	1.00									
Ti	0.57	1.00								
Mn	0.60	0.66	1.00							
Fe	0.68	<b>0.79</b>	<b>0.77</b>	1.00						
Zn	0.38	0.41	0.58	0.49	1.00					
As	0.32	0.33	0.29	0.40	0.52	1.00				
Rb	0.43	0.42	0.32	0.45	0.33	0.35	1.00			
Sr	0.69	0.45	0.44	0.51	0.31	0.38	0.51	1.00		
Zr	0.49	0.43	0.42	0.50	0.27	0.27	0.44	0.55	1.00	
Pb	0.21	0.29	0.22	0.33	0.68	<b>0.71</b>	0.33	0.28	0.21	1.00
Marques										
Ca	1.00									
Ti	0.63	1.00								
Mn	0.49	<b>0.75</b>	1.00							
Fe	0.65	<b>0.96</b>	<b>0.76</b>	1.00						
Zn	0.58	<b>0.83</b>	0.66	<b>0.86</b>	1.00					
As	0.43	0.56	0.27	0.57	<b>0.73</b>	1.00				
Rb	0.46	0.54	0.23	0.52	0.65	<b>0.75</b>	1.00			
Sr	<b>0.72</b>	0.46	0.30	0.46	0.47	0.49	0.52	1.00		
Zr	0.55	0.67	0.43	0.64	0.65	0.60	0.69	0.49	1.00	
Pb	0.41	0.55	0.26	0.56	<b>0.71</b>	<b>0.88</b>	<b>0.71</b>	0.52	0.51	1.00

associated with Pb ore. Finally, factor 3 is difficult to explain, although all the elements with high loadings in this factor are non-soluble elements and the enrichment is probably produced by the concentration process.

At Beal the first and most important factor is similar to that for Rosa and is characterized by high positive loads of Ti, Mn, and Fe; however, the factor for Beal differs in that it has a relatively high load of Ca and a relatively high load of Zn; factor 2 is characterized by high loads of Pb, As, and in this case Zn, and finally, factor 3 is also characterized by high loads of Rb, Sr, Zr, Sn, and Ca. In this case, factor 1 groups the

**TABLE IV. Eigenvalues and variance explained for the main factors in principal component analysis of the different cores.**

	Eigenvalue	% Total variance	Cumulative eigenvalue	Cumulative %
Rosa				
1	4.80	43.65	4.80	43.65
2	2.08	18.96	6.88	62.61
3	1.51	13.80	8.39	76.41
Beal				
1	5.44	49.44	5.44	49.44
2	1.53	13.95	6.97	63.39
3	1.05	9.54	8.02	72.93
Marques				
1	6.80	61.83	6.80	61.83
2	1.39	12.59	8.19	74.43
3	0.89	8.07	9.07	82.49

**TABLE V. Varimax rotated factor loadings of the more significant factors from a principal component analysis of elemental data obtained from the Fischer XDAL measurements.**

	Factor 1	Factor 2	Factor 3
Rosa			
Ca	0.49	0.38	0.03
Ti	<b>0.84</b>	0.43	0.11
Mn	<b>0.76</b>	-0.28	-0.08
Fe	0.63	0.63	-0.19
Zn	0.64	0.15	0.35
As	0.18	<b>0.92</b>	0.23
Rb	0.20	0.36	<b>0.70</b>
Sr	0.25	0.21	<b>0.78</b>
Zr	0.05	-0.02	<b>0.92</b>
Sn	-0.01	0.54	<b>0.76</b>
Pb	0.08	<b>0.95</b>	0.07
Beal			
Ca	0.64	0.10	0.52
Ti	<b>0.79</b>	0.16	0.28
Mn	<b>0.89</b>	0.16	0.15
Fe	<b>0.84</b>	0.22	0.32
Zn	0.49	<b>0.73</b>	0.00
As	0.13	<b>0.82</b>	0.25
Rb	0.17	0.30	0.67
Sr	0.32	0.18	<b>0.77</b>
Zr	0.32	0.09	<b>0.70</b>
Sn	0.27	0.11	<b>0.73</b>
Pb	0.09	<b>0.93</b>	0.11
Marques			
Ca	0.15	0.46	<b>0.79</b>
Ti	0.36	<b>0.85</b>	0.26
Mn	-0.01	<b>0.91</b>	0.15
Fe	0.35	<b>0.86</b>	0.25
Zn	0.58	<b>0.72</b>	0.18
As	<b>0.89</b>	0.25	0.16
Rb	<b>0.82</b>	0.17	0.34
Sr	0.30	0.15	<b>0.84</b>
Zr	0.56	0.41	0.44
Sn	0.56	0.28	0.47
Pb	<b>0.86</b>	0.25	0.15

elements associated with Fe oxides and Ca. As mentioned before, the sediments of the alluvial plain reflect the input of sediments to the whole basin; this factor confirms this, as well as the fact that the eroded sediments of the entire basin are principally from carbonates and Fe sulfurs that were oxidized due to redox processes. Factor 2 presents high loads of Pb and Zn due to the fact that in the whole basin there is an important amount of Pb and Zn that is highly correlated due to the Pb-Zn ore deposits present in the zone.

Finally, at Marques there are only two important factors. The factor that explains 60% of the total variance has high loads of Pb, As, and Rb and important loads of Zn. The second factor has high loads of Ti, Mn, Fe, and Zn. In this case, factor 1 clearly represents the elements extracted from the minerals that were deposited on the mine tailings piles. Due to the extraction process, the amounts of Pb and Zn that remain in the tailings residues are related. Furthermore, factor two represents the union of the iron oxides, present in the original raw material, to the ore mineral. This occurs because the extraction process of Zn is bonded to the enrichment process of these elements.

## CONCLUSION

A simple analytical energy-dispersive X-ray fluorescence commercial spectrometer, the Fischerscope XDAL<sup>®</sup>, can be used for rapid screening of sedimentary cores in polluted areas

with a good resolution (submillimeter resolution). Also, statistical analysis of the data obtained can aid in the understanding of the sedimentary processes that occur in the different zones of the mining district and identification of sediments provided from different depositional processes.

#### ACKNOWLEDGMENTS

Funding was provided by the Spanish National Research programme (projects CGL2004-05963-C04-02 and CGL2007-66861-C04-01). O. Gonzalez-Fernandez acknowledges a grant from the Spanish government (BES2005-6810).

1. V. Cappuyens, R. Swennen, A. Vandamme, and M. Niclaes, *J. Geochem. Explor.* **88**, 6 (2005).
2. B. Elderling, G. Asmund, H. Kunzendorf, and E. J. Krogstad, *Appl. Geochem.* **17**, 493 (2002).
3. F. Monna, C. Petit, J. P. Guillaumet, I. Jouffroy-Bapicot, C. Blanchot, J. Dominik, R. Losno, H. Richard, J. Leveque, and C. Chateau, *Environ. Sci. Technol.* **38**, 665 (2004).
4. S. Fields, *Environ. Health Perspect.* **111**, A154 (2003).
5. M. J. Martinez-Sanchez, M. C. Navarro, C. Perez-Sirvent, J. Marimon, I. Vidal, M. L. Garcia-Lorenzo, and J. Bech, *J. Geochem. Explor.* **96**, 171 (2008).
6. S. Gaudino, C. Galas, M. Belli, S. Barbizzi, P. Zorzi, R. Jacimovic, Z. Jeran, A. Pati, and U. Sansone, *Accredit. Qual. Assur.* **12**, 84 (2007).
7. O. Gonzalez-Fernandez, I. Queralt, M. L. Carvalho, and G. Garcia, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **262**, 81 (2007).
8. J. H. F. Jansen, S. J. Van der Gaast, B. Koster, and A. J. Vaars, *Mar. Geol.* **151**, 143 (1998).
9. F. Lamy, D. Hebbeln, U. Röhl, and G. Wefer, *Earth Planet. Sci. Lett.* **185**, 369 (2001).
10. F. Lamy, J. Klump, D. Hebbeln, and G. Wefer, *Terra Nova* **12**, 8 (2000).
11. U. Röhl, T. J. Bralower, R. D. Norris, and G. Wefer, *Geology* **28**, 927 (2000).
12. R. D. Norris and U. Röhl, *Nature (London)* **401**, 775 (1999).
13. J. C. Zachos, U. Röhl, S. A. Schellenberg, A. Sluijs, D. A. Hodell, D. C. Kelly, E. Thomas, M. Nicolo, I. Raffi, L. J. Lourens, H. McCarren, and D. Kroon, *Science (Washington, D.C.)* **308**, 1611 (2005).
14. H. W. Arz, S. Gerhardt, J. Pätzold, and U. Röhl, *Geology* **29**, 239 (2001).
15. L. C. Peterson, G. H. Haug, K. A. Hughen, and U. Röhl, *Science (Washington, D.C.)* **290**, 1947 (2000).
16. C. Richter, P. Blum, and U. Röhl, *Proc. Ocean Drilling Program, Scientific Results* **175**, 1 (2001).
17. U. Röhl and L. J. Abrams, *Proc. Ocean Drilling Program, Scientific Results* **165**, 191 (2000).
18. D. Rammlmair, M. Wilke, K. Rickers, R. A. Schwarzer, A. Möller, and A. Wittenberg, "Methodological Developments and Applications: Geology, Mining, Metallurgy", in *Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis*, B. Beckhoff, B. Kanngießer, N. Langhoff, and R. Wedell, Eds. (Springer, Berlin, 2006), pp. 640–687.
19. E. L. Goldberg, S. A. Gorbarenko, A. D. Shaporenko, M. A. Phedorin, A. V. Artemova, A. A. Bosin, and K. V. Zolotarev, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* **253**, 280 (2005).
20. E. L. Goldberg, M. A. Grachev, E. P. Chebykin, M. A. Phedorin, I. A. Kalugin, O. M. Khlystov, and K. V. Zolotarev, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* **253**, 250 (2005).
21. A. V. Daryin, I. A. Kalugin, N. V. Maksimova, L. G. Smolyaninova, and K. V. Zolotarev, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* **253**, 255 (2005).
22. M. A. Phedorin and E. L. Goldberg, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* **253**, 274 (2005).
23. E. Margui, Ph.D. Thesis, Department of Chemistry, University of Girona, Girona, Spain (2006).
24. S. Moreno-Grau, J. A. Cascales-Pujalte, M. J. Martínez-García, J. M. Angosto, J. Moreno, J. Bayo, A. García-Sánchez, and J. Moreno-Clavel, *Water Air Soil Pollut.* **137**, 365 (2002).
25. M. Martín Camino, "Del final de la Edad de Bronce al mundo Bizantino", in *Manual de Historia de Cartagena*, C. Tornel Cobacho, Ed. (Murcia, Universidad de Murcia, 1996).
26. F. Linares Martínez, *Juegos de estrategia y consecuencias inintencionadas: un modelo con resultados perversos de la crisis de la minería de Cartagena-La Unión*, *Papers J.* **75**, 35 (2005).
27. INM, National Meteorology Institute, Meteorological Values Database (Spanish Ministry of Environment, 2000).
28. C. García, Ph.D. Thesis, Universidad Politécnica de Cartagena, Cartagena, Spain (2004).
29. G. J. Weltje and R. Tjallingii, *Earth Planet. Sci. Lett.* **274**, 423 (2008).
30. R. Tjallingii, Ph.D. Thesis, Universität Bremen, Bremen, Germany (2007).
31. R. Tjallingii, U. Röhl, T. Bickert, and M. Kölling, *Geophys. Geosyst. Geochem.* **8**, 2, doi:10.1029/2006GC001393 (2007).
32. G. J. Weltje and R. Tjallingii, *Earth Planet. Sci. Lett.* **274**, 423 (2008).
33. M. Ziegler, T. Jilbert, G. J. Lange, L. J. Lourens, and G. J. Reichert, *Geochem. Geophys. Geosyst.* **9**, 5, doi:10.1029/2007GC001932 (2008).
34. L. P. Wilding and L. R. Drees, "Spatial variability and pedology", in *Pedogenesis and Soil Taxonomy: I. Concepts and Interactions*, L. P. Wilding, N. E. Smeck, and G. F. Hall, Eds. (Elsevier Science, New York, 1983), pp. 83–116.
35. P. K. Hopke, "Factor and correlation of multi-variate environmental data", in *Methods of Environmental Data Analysis*, C. N. Hewitt, Ed. (Elsevier Applied Science, New York, 1992), pp. 139–180.
36. M. Bakac, *Radiat. Phys. Chem.* **71**, 781 (2004).
37. L. Guttman, *Psychometrika* **19**, 149 (1954).
38. I. S. Oen, J. C. Fernandez, and J. I. Manteca, *Econ. Geol.* **70**, 1259 (1975).
39. B. Bolviken, J. Bogen, M. Jartun, M. Langedal, R. T. Ottesen, and T. Volden, *Chemom. Intell. Lab. Syst.* **74**, 183 (2004).
40. M. Langedal, *J. Geochem. Explor.* **58**, 157 (1997).
41. M. Langedal, *J. Geochem. Explor.* **58**, 173 (1997).



## **ANEXO 1**

### **TRABAJO 5**

#### **Autor y año de publicación:**

Gonzalez-Fernandez, O., Jurado-Roldan, A.M., Queralt, I. 2011.

#### **Título:**

Geochemical and mineralogical features of overbank and stream sediments of the Beal wadi ( Cartagena-La Unión mining district, SE Spain): Relation to former lead-zinc mining activities and its environmental risk.

#### **Revista:**

Water, Air and Soil pollution, 215, 55-65.

**ISI impact factor:** 1.676 (2009) Q1 Water resources

#### **Justificación y objetivos:**

El estudio pretendía conocer el papel desempeñado por los diferentes tipos de sedimentos (de lecho, de sedimentación lateral) en la dispersión de contaminantes metálicos, en los eventos de recidas provocadas por las lluvias intensas, una de las características climáticas de la zona de estudio.

#### **Conclusiones:**

Los sedimentos de lecho en el fondo de la rambla tienen una mayor homogeneidad que los sedimentos de llanura de inundación.

Estas diferencias sugieren: a) diversos procesos de acumulación, b) diferentes procesos de transporte químico en los episodios de sedimentación y en los procesos postdeposicionales, c) el papel de los sedimentos de la llanura de sedimentación como reservorio de metales pesados y d) los potenciales efectos de la removilización de los sedimentos de la llanura de inundación hacia suelos y sedimentos de la zona baja de la rambla.

En caso de lluvias intensas, y debido a la enorme capacidad de lixiviar metales de los sedimentos laterales del cauce, no se presentan mecanismos de dilución, sino de lavado intenso con aparición de incrementos en la concentración de metales en las aguas de la rambla (“splash químico”).



# Geochemical and Mineralogical Features of Overbank and Stream Sediments of the Beal Wadi (Cartagena-La Union Mining District, SE Spain): Relation to Former Lead–Zinc Mining Activities and Its Environmental Risk

Oscar Gonzalez-Fernandez · Antonio M. Jurado-Roldan · Ignacio Queralt

Received: 18 November 2009 / Accepted: 27 April 2010 / Published online: 20 May 2010  
© Springer Science+Business Media B.V. 2010

**Abstract** Heavy metals and some major element concentrations were investigated in overbank sediments and stream bed sediments of the ephemeral Beal wadi creek in the Cartagena-La Union mining district (SE Spain). Two vertical sediment profiles were extracted and the chemical and mineralogical compositions were both investigated by X-ray fluorescence and X-ray diffraction. Geochemical variations in vertical profiles of these two kinds of sediments allow observing noticeable heavy metals pollution (especially Fe, Pb, and Zn) in both kind of sediments but especially in the overbank sediments (reaching values of approximately 13% Fe, 6% Pb, and 6% Zn). A single extraction (DIN 38414-S4 leaching test) was made to observe the transfer of metals from solids to liquid phase. Pb, Zn, Cu, and Cd contents surpass the leaching values established by the DIN 38414-S4 limits established by Spanish legislation to consider these wastes as hazardous wastes. Geochemical comparison between leaching behavior of the two types of sediments reveals a major ability of overbank sediments in transferring heavy metals to the water flow.

**Keywords** Overbank sediments · XRF · Mining · Cartagena · Metals · Pollution

## 1 Introduction

River sediments are a widely used sampling tool for geochemical studies and ore prospection. Likewise they can be used in environmental research for screening purposes or to investigate the mobility of pollutants such as heavy metals in mining affected areas. Concentration of heavy metals and major elements in floodplain sediments deposited during floods is widely related to their content in sediments found in upstream river channel prior to flooding events (Ciszewski 2002; Rothwell et al. 2007; Taylor and Kesterton 2002). Stream and overbank sediments deposited along rivers that drain mining areas are often highly polluted (Macklin 1992; Swennen et al. 1994) due to both the natural geochemical background and also to the industrial mining practices that produce an important quantity of wastes, often transferred to the nearest river channels. However, concentration of pollutants amongst different sedimentary packages in a upstream river catchment is usually inhomogeneous due to different physicochemical processes involved in sediment settling. Secondary mobilization and transport of heavy metals within the catchment will depend on the geochemical features of the overbank and mid-

---

O. Gonzalez-Fernandez (✉) · A. M. Jurado-Roldan · I. Queralt  
Laboratory of X-Ray Analytical Applications,  
Institute of Earth Sciences “Jaume Almera”, CSIC,  
Sole Sabaris s/n,  
08028 Barcelona, Spain  
e-mail: ogonzalez@ija.csic.es

bed sediments that influence the water pollution level in flooding events. This is extremely important in Mediterranean region where the hydrological river regime is highly discontinuous and subjected to sporadic extreme rainy events. Ephemeral creeks (so called wadi) are a common feature along the entire Mediterranean basin. They can remain completely dry for long time and remobilize huge amounts of sediments in short strong storm events not only supplying solid sediments to lowlands but changing the water flow chemistry with the subsequent potential hazard for the surrounding lowlands areas.

The ecological impact of heavy metals in soils is particularly determined by the soluble and easily mobile fraction (Herms and Brümmer 1984). The major changes that occur in redox conditions between oxic waters and anoxic sediments can have profound influences on the speciation and bioavailability of many trace metals (Morse and Luther 1999).

Secondary processes in sediments include metal complexation of organic and inorganic ligands, modifying surface properties of adsorptive particles, and formation and dissolution of metal-bearing precipitates. Post-depositional mobilization of heavy metals is an important process from environmental point of view, owing to the potential affection over surface and ground water quality and its role as secondary pollution source (Swennen et al. 1994). Secondary mobilization of heavy metals in soils and sediments polluted is controlled by pH, redox potential, and salinity changes.

Recent studies on metal mobility along soils and sediment profiles, recognize the role of overbank sediments as a secondary pollution source for long time (Aleksander-Kwaterczak and Helios-Rybicka 2009; Cappuyns and Swennen 2007; Cappuyns et al. 2006; Cappuyns and Swennen 2004; Swennen and Van der Sluys 2002).

Mining extraction and processing of sulfide ore deposits is one of the more important activities causing pollution in topsoils (Cappuyns et al. 2006; Elderling et al. 2002; Monna et al. 2004). Mining activities have a very important environmental impact due to the fact that normally only a 1% of the processed material is recovered as available metal (Field 2003). Wastes were deposited in different forms according to the historical period, geographical location, and the environmental legislation in the exploitation moment.

Cartagena-La Union mining district is one of the oldest mining districts of Iberian Peninsula, located in

the Betic mountain range (SE, Spain). This region contains important Pb–Zn massive ore deposits. The richness in Zn and Pb of these deposits made possible its exploitation from Phoenician times to the closure of extractive industry in 1991. Mining activity within this region was discontinuous and only was important during some determined periods. In Roman ages, Pb production reaches peak production of 45,000 Tm/year during second and first century BC (Moreno-Grau et al. 2002). Later, between 1840 and 1930, mining in Cartagena reached maximum extraction levels. Finally, between 1953 and 1991, there was another important extraction period due to the open pit mining and the improvement of hydrometallurgical techniques. The implementation of flotation techniques allowed a bigger recovery rate and maintained Pb and Zn production during the nineteenth and twentieth centuries (Linares-Martinez 2005) thus promoting huge increase of landfill disposal sites along the area.

At the Cartagena-La Union mining district, mining wastes were deposited in three different ways: initially, they were thrown to wadis. Later, they were deposited in mining dams. Finally, wastes were conducted by a pipe into the sea and settled in a bay zone (Martínez-Sánchez et al. 2008). These wastes were characterized in a previous work and very high heavy metals concentrations have been found (Gonzalez-Fernandez et al. 2007).

Some previous work about environmental risk of the Cartagena-La Union mining wastes was made by the study of inhalable particles (Moreno-Grau et al. 2002). However, there are not many studies evaluating leaching of metals to hydrous media. In this study we selected overbank sediments and mid-course sediments from the Beal wadi at Cartagena-La Union mining district to evaluate sediment metal content and metal leaching to the nearest aquatic medium.

## 2 Materials and Methods

### 2.1 Sampling

Samples for the study were collected in the upstream course of the El Beal wadi downhill from an ancient mining concentration plant (coordinates: 37°38'13" N; 0°50'14" W). Two discontinuous drill sediment core samples were obtained by using an Eijkelkamp hand auger probe. This hand-held probe allows



obtaining discrete samples at incremental depths. One core was extracted in the middle of the wadi course and another one was extracted from the overbank sediments (Fig. 1). The mid-course core reached 100 cm depth and it was divided into 12 subsamples representing different in-depth layer beds. The overbank core reached 92 cm depth and was divided into 15 subsamples. Samples were transported in ZipBlock® sealed bags to the laboratory.

## 2.2 Chemical Analysis

Samples were dried at 60°C and subsequently a fraction of sediments were sieved to pass a 2-mm sieve. This fraction was used to measure pH by employing the potentiometric method (NRCS 2004) from a 1:2.5 soil–water ratio after 15 min of mixing. Conductivity and redox potential (Eh) were measured after 15 min of mixing the sediment with milli-Q water using a relationship 1:5 (NRCS 2004).

The elemental chemical analysis was performed by employing a wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometer (WDXRF). The sediment samples were analyzed using a commercial WDXRF spectrometer (Bruker S4 Explorer) equipped with a Rh anticathode X-ray tube (0–50 kV, 0–50 mA, and 1 kW maximum); four analyzer crystals (OVO-B, OVO-55, LiF 200, and PET) and both a flow proportional counter for light element detection and a scintillation counter for heavy elements detection. This equipment allows the simultaneous multielemental determination of a wide analytical range (from Be



**Fig. 1** Location of the overbank sediments (*white circle*) and the mid-bed course sediments (*black circle*)

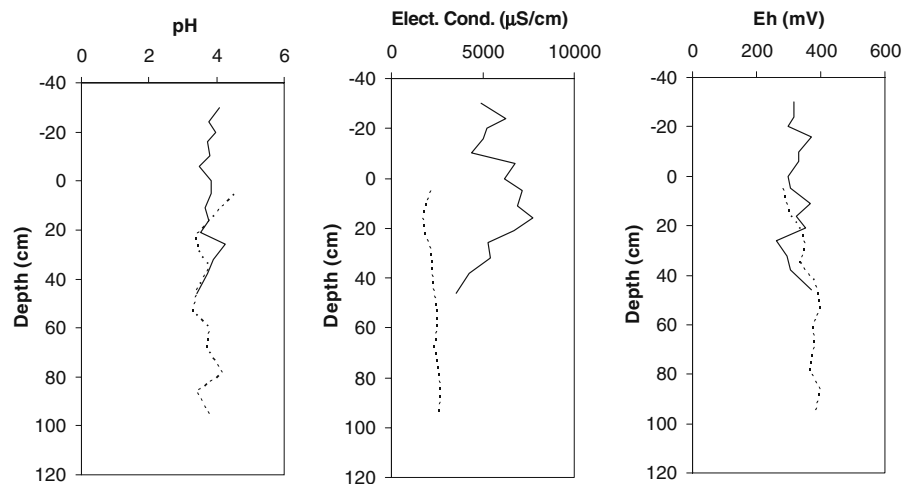
**Table 1** Determined and certified values of certified reference materials (SO1, SO2, SO3, and SO4)

	Al		Si		S		Ca		Mn		Fe		Pb		Zn		Cu	
	Cert.	Det.	Cert.	Det.	Cert.	Det.	Cert.	Det.	Cert.	Det.	Cert.	Det.	Cert.	Det.	Cert.	Det.	Cert.	Det.
SO1	93124	86077	256573	267549	103	96	17571	16414	853	883	60012	61313	20	15	144	132	61	59
SO2	79941	86919	249293	246115	326	405	19786	17207	697	622	55186	54773	20	22	115	136	8	7
SO3	30706	34438	157360	162265	132	162	147929	143957	541	514	15527	14024	13	11	48	59	17	21
SO4	54106	63619	319060	299955	500	535	11071	13329	619	635	23571	24837	14	12	94	107	21	26

All values are in mg kg<sup>-1</sup>

Cert. certified values, Det. determined values

**Fig. 2** Variation of physicochemical conditions in discontinuous drilling cores of overbank (*continuous line*) and mid-bed course (*dashed line*) sediments



to U) with a typical measuring time of 20–60 s per element. Energy resolution and efficiency for each analytical line were determined both by collimator aperture and analyzer crystal used (i.e., resolution combining the two effects for Cu K $\alpha$  line was 40 eV). Analysis was made in a vacuum atmosphere allowing the detection of low Z elements.

Sample specimens for the analysis were obtained by performing the classical pressed powder-pellets using 5 g of sample and 0.4 g of binder (Margui et al. 2009). Spectral data was evaluated by the software provided with the equipment (Software Spectra Plus® 1998). Quantitative evaluation procedure was carried out by fundamental parameters standardless method, owing to the lack of adequate certified reference materials of soils or sediments with metal concentrations in the same range of the mining sediments analyzed in this study. The validity of standardless procedures by the fundamental parameters methodology has been pointed out by Rousseau (2001). Accuracy and precision of the method was checked by the analysis of several international certified reference materials (Table 1).

Leaching of metals was assessed by employing the normalized test DIN 38414-S4 (1984). This test was done by mixing 10 g of sediment having grain size less than 2000  $\mu\text{m}$  with Milli-Q water using a ratio 1:10, then it was shaken for 24 h in a rotating device. Such kinds of batch studies using simple leaching tests have been successfully applied for these objectives (Fic and Isenbeck-Schröter 1989; Robles-Arenas et al. 2006).

The test allows evaluating the easily soluble fraction of metals. The pH and the conductivity of the

suspension were measured at 15 min from the start and at the end (24 h). Afterwards, sediment batches were filtered by 45  $\mu\text{m}$  filters and the elemental analyses of the extracts were carried out by an ICP-MS (Liberty, RL sequential, Varian) and an ICP-AES (Liberty AX2, Varian).

### 2.3 Mineralogy

Mineralogical composition of the different sediment levels of the two cores were determined by X-ray diffraction by using powder diffraction methods. An X-ray diffractometer Bruker D-5005, with a Cu target tube, operating at 40 kV and 30 mA was employed. Diffractograms were recorded at steps of 0.01° ( $2\theta$  angle) with an acquisition time of 6 s per step. Samples were analyzed within 4–70° of the  $2\theta$  angle. The software package EVA (Bruker AXS, Germany) and the PDF2 database (ICDD, Denver, USA) were employed for mineral phase identification.

## 3 Results

### 3.1 Chemical Analysis

The main physicochemical properties of sediment samples are shown in Fig. 2. The pH measurements reveal acidic behavior for the sample batches, with very homogeneous level of pH around 4. Similar trend is observed for redox potential with a very weak increase in depth, especially for mid-bed sediments, while overbank sediments exhibit a little larger

**Table 2** Statistical data obtained from the analysis of solid part of mid-bed course sediments

	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Co	Cu	Zn	As	Rb	Sr	Zr	Cd	Sn	Sb	Ba	Pb	
Valid N	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	11	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	0	12	9	12	12
Mean	0.22	1.04	8.99	17.9	0.063	5.7	0.016	2.01	2.73	0.339	0.011	0.086	12.24	0.024	0.059	0.78	0.144	0.009	0.009	0.022	–	0.047	0.026	0.047	2.02	
Minimum	0.11	0.90	7.89	16.1	0.048	3.7	0.011	1.29	1.16	0.220	0.005	0.053	11.13	0.020	0.048	0.54	0.129	0.005	0.008	0.016	–	0.034	0.019	0.039	1.46	
Maximum	0.32	1.16	9.90	21.5	0.070	7.8	0.021	2.36	5.35	0.556	0.015	0.164	13.75	0.028	0.075	1.47	0.159	0.011	0.010	0.028	–	0.056	0.033	0.056	2.36	
Std. Dev.	0.05	0.06	0.67	1.7	0.006	1.1	0.003	0.31	1.10	0.095	0.004	0.037	0.70	0.003	0.008	0.26	0.011	0.002	0.001	0.004	–	0.006	0.004	0.007	0.31	
COV	18.33	3.69	3.96	4.39	4.16	7.44	16.21	12.96	28.69	16.77	23.05	32.97	3.98	8.95	11.33	26.13	5.64	19.05	7.05	12.85	–	9.72	14.60	14.31	13.98	

Values are expressed in %

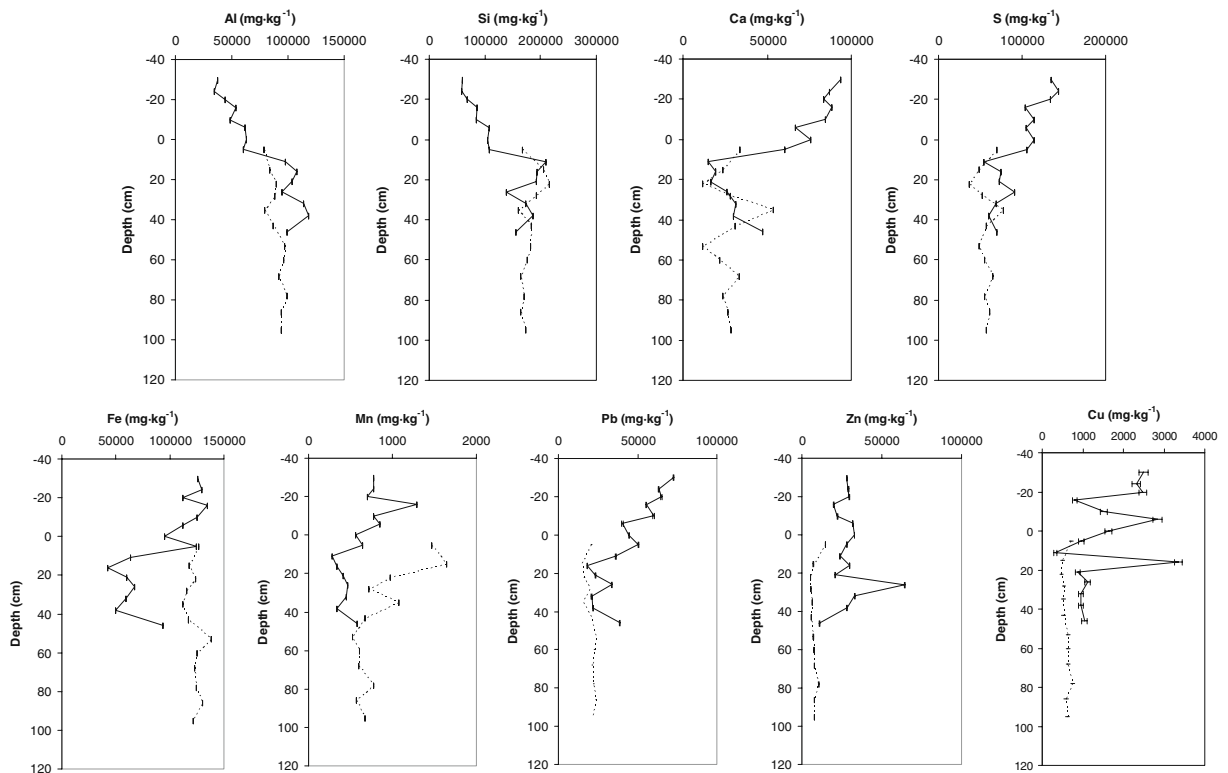
Std. Dev. standard deviation, COV coefficient of variation

**Table 3** Statistical data obtained from the analysis of solid part of overbank sediments

	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Co	Cu	Zn	As	Rb	Sr	Zr	Cd	Sn	Sb	Ba	Pb
Valid N	3	15	15	15	15	15	14	15	15	15	11	15	15	15	15	15	15	14	15	13	4	15	8	6	15
Mean	0.15	1.17	7.61	12.8	0.033	9.6	0.015	1.39	5.50	0.160	0.011	0.062	9.26	0.018	0.158	2.89	0.194	0.008	0.012	0.012	0.031	0.115	0.030	0.052	4.26
Minimum	0.13	0.37	3.47	5.8	0.023	5.4	0.012	0.17	1.49	0.102	0.007	0.028	4.21	0.008	0.032	1.10	0.106	0.004	0.006	0.004	0.018	0.073	0.018	0.043	1.80
Maximum	0.17	2.12	11.86	20.9	0.052	14.4	0.018	2.67	9.36	0.311	0.016	0.129	13.42	0.027	0.335	6.43	0.310	0.015	0.017	0.029	0.044	0.181	0.042	0.058	7.21
Std. Dev.	0.02	0.63	2.98	5.3	0.009	2.9	0.002	0.99	2.97	0.050	0.003	0.026	3.26	0.006	0.090	1.14	0.056	0.003	0.002	0.007	0.011	0.029	0.007	0.006	1.75
COV	11.54	32.62	20.78	19.22	12.00	11.96	13.16	58.71	38.62	18.90	18.35	32.76	24.51	27.75	45.48	31.84	21.93	39.31	15.71	43.77	30.57	19.91	19.13	9.90	37.84

Values are expressed in %

Std. Dev. standard deviation, COV coefficient of variation



**Fig. 3** Elemental content variation in solid fraction of discontinuous drilling cores of overbank (*continuous line*) and mid-bed course (*dashed line*) sediments

heterogeneity. On other hand, electrical conductivity (EC) exhibits completely different values from overbank to mid-bed sediment. The mid-bed sediment exhibit the lowest values of EC, being almost constant (around 2,000  $\mu\text{S}$ ) in all the samples. However, the overbank sediments exhibit variable values of EC, ranging from 3,000 to 8,000  $\mu\text{S}$ .

The results for the elemental chemistry of sediments are summarized in Tables 2 and 3.

As main distinctive features, overbank sediments exhibit a noticeable increase of mean values for S, Ca, Cu, Zn, Sn and Pb respect to mid-bed sediments. These elements have mean content values in overbank sediments reaching levels as much as twice than those measured for mid-bed sediments. In opposition, mid-bed sediments have a pronounced higher content of Fe, Ti, and Si. The observation of the coefficients of variation (COVs) reveal that always they are higher in overbank materials, thus confirming the heterogeneity in these sediments also pointed out by electrical conductivity.

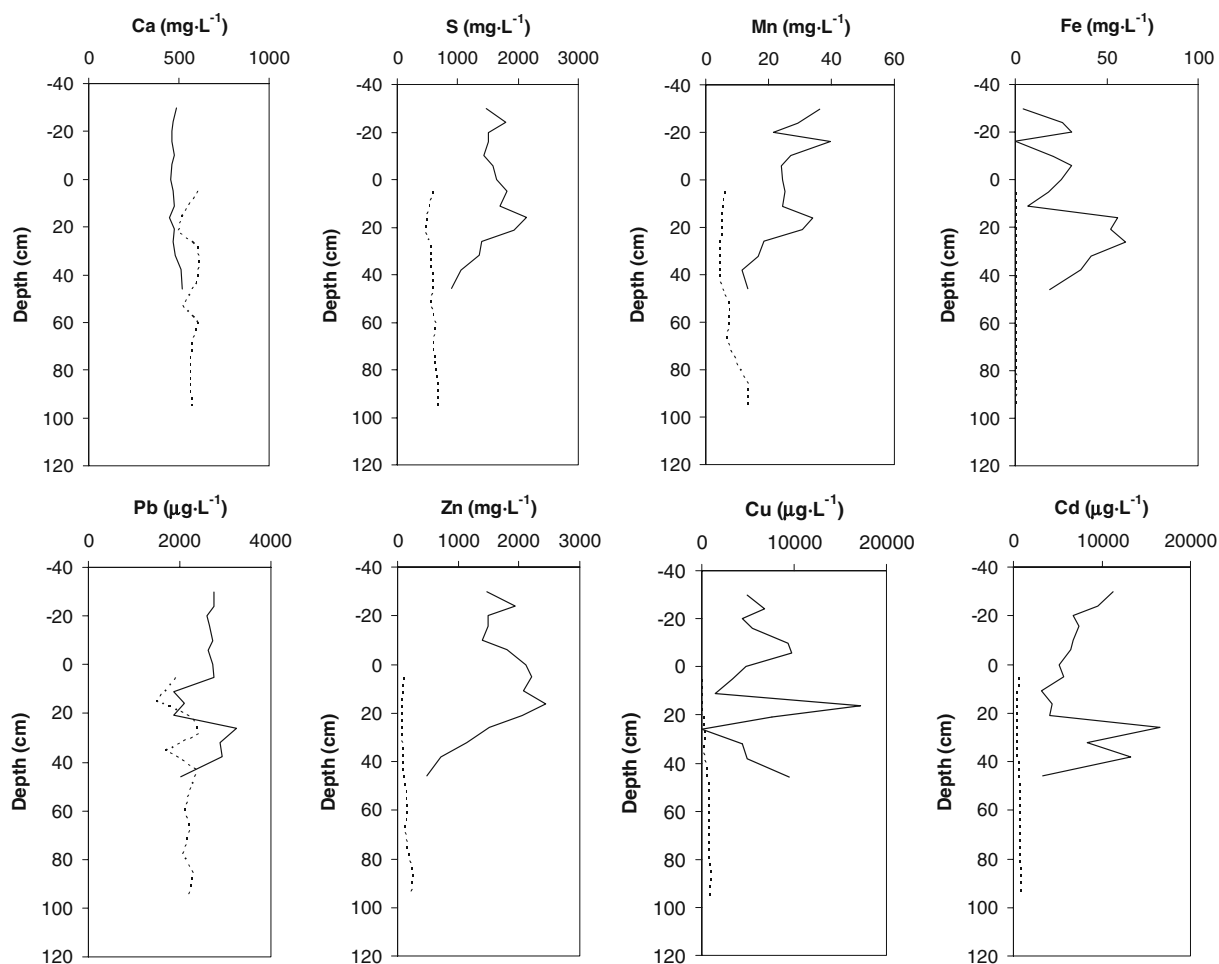
This heterogeneity can be also assessed by the vertical profiles of elemental contents as shown in Fig. 3, where

the data for six major elements (Al, Si, Ca, S, Mn, and Fe) and three minor elements (Pb, Zn, and Cu) are plotted. As it can be seen in the figure differential trend is noticed from both types of sediments.

The results for sediment leachates are shown in Fig. 4. For the main part of elements we consider, the leachability of overbank sediments is higher than for mid-bed sediments, noticeable for heavy metals such as Pb, Zn, Cu, and Mn and also for S. An especial case is the presence of elevated Cd (reaching up to 18  $\text{mg L}^{-1}$ ) concentration in the extracts of overbank sediments thus confirming the abundance of this element as indicated in the bulk sediments analysis.

### 3.2 Mineralogy

The mineralogical composition of samples exhibits as a main primary crystalline phases some clay minerals (muscovite, paragonite, chlorite, and kaolinite), quartz, and minor quantities of feldspars. It is possible to identify in selected samples sulfides (pyrite and sphalerite), sulfates (gypsum, bassanite, anglesite, plumbojarosite,



**Fig. 4** Elemental variation in DIN 38414-S4 leachates from overbank (*continuous line*) and mid-bed course (*dashed line*) sediments

and hydronium jarosite), and also carbonates (cerussite). The distribution of the main phases potentially containing heavy metals is presented in Table 4.

An example of XRD spectra for the two samples (one for each of the cores) can be observed in Fig. 5.

#### 4 Discussion

Following the Wilding and Drees (1983) criteria for geochemical systems such as soils and sediments, we can classify chemical variables according its coefficient of variation. When COV is larger than 35%, reflect significant changes in the system. As it is shown in the present study, mid-bed course sediments of El Beal wadi only present two elements with a COV > 35% which are Ca and Mn. Zn is also near these values. However, overbank sediments present

more pronounced variability. COVs larger than 35% are surpassed by Mg, Al, Si, K, Ca, Mn, Fe, Cu, Zn, Rb, Zr, and Pb. Also Cd, Ti, and S are near to this variability. The presence of Pb and Zn—which are the main mined metals—is ubiquitous in all the samples and Cd, Cu, and Sn are mainly found in overbank materials. Arsenic is found in both types of sediments in slightly large values in overbank sediments.

The physicochemical parameters of the sediments from El Beal wadi, coming from Pb–Zn mining areas indicate an acid mine drainage with a mean value around 4, which is characteristic of many mine sediments elsewhere (Förstner 2008; Gäbler 1997). One of the most distinctive parameter differentiating overbank and mid-bed sediments is the electrical conductivity. The large values of this parameter in overbank sediments indicate the potential presence of salty minerals, confirmed by the chemistry of the

**Table 4** Mineral species detected in mid-bed course and overbank sediment samples

	Pyrite	Hydronium jarosite	Anglesite	Plumbojarosite	Cerussite	Sphalerite
Mid-bed sediments						
RCM-1		x		x	x	
RCM-2		x		x	x	
RCM-3		x	x	x	x	
RCM-4		x	x	x	x	
RCM-5		x		x		
RCM-6		x	x	x	x	
RCM-7		x	x	x	x	
RCM-8		x	x	x	x	
RCM-9		x	x	x	x	
RCM-10		x		x	x	
RCM-11		x		x	x	
RCM-12		x	x			
Overbank sediments						
AR2-1		x	x	x		
AR2-2		x	x	x		
AR2-3		x	x	x		
AR2-4		x	x	x		
AR2-5		x	x	x		
AR2-6		x	x	x		
AR2-7		x	x	x		
AR2-8		x	x	x		
AR2-9		x		x	x	
AR2-10		x		x	x	
AR2-11		x		x	x	
AR2-12	x	x	x	x	x	x
AR2-13		x		x	x	x
AR2-14	x	x	x	x	x	x
AR2-15		x	x	x	x	

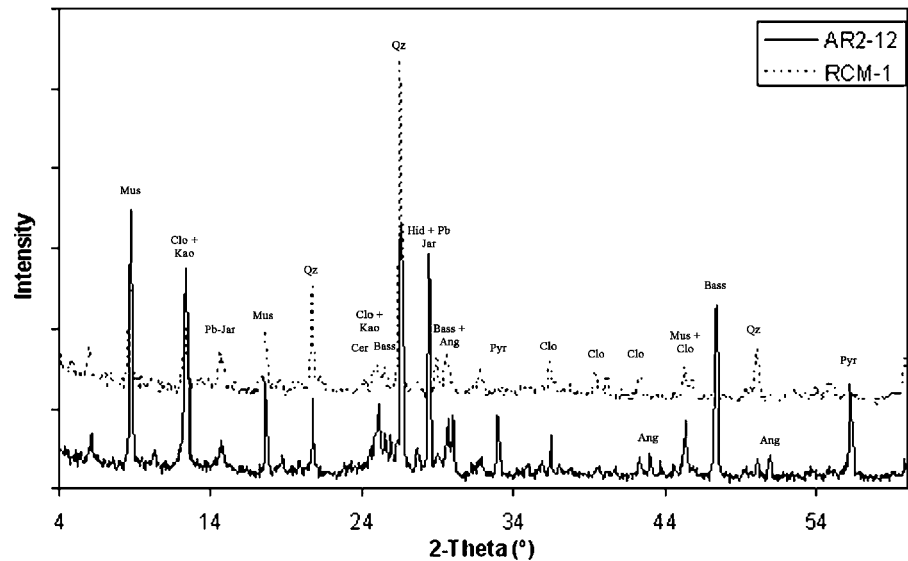
leachates, that exhibit larger content of Ca and S, thus indicating a secondary precipitation of salts in the sedimentary processes, not found in the primary rocks and ores (García 2004). The redissolution of these secondary sulfates can be responsible for heavy metal mobility as evidenced by the batch assays in this study.

The use of easy one-step batch test (DIN 38414-S4) is revealed as a useful tool for the indication of potential harmful effects in the surrounding environment. If some ephemeral flooding event develops resuspension of the sediments in the El Beal wadi the effects on water chemistry and the associated heavy metals water content can be different depending on the ability to detach overbank sediments or mid-bed sediments. As it is shown, from DIN tests, sulfur,

zinc, or cadmium in solution can be several times higher if the overbank sediments are supplied to the flooding waters, mainly linked to the presence of soluble sulfates formed from the alteration (principally oxidation) of the sulfide mineralization (Garcia et al. 2008; Plumlee and Logsdon 1999). Despite their lower content in overbank sediments, Mn and Fe exhibit noticeable leaching values, thus implying the presence of immobile Fe–Mn bearing mineral phases in mid-bed sediments. This large leaching contents in overbank sediments can be attributed the presence of soluble sulfates, mainly jarosites, and sulfides which are present in the overbank sediments.

In the studied sediments Pb and Zn show values higher than the threshold value (0.5 and 2 mg L<sup>-1</sup>,

**Fig. 5** X-ray diffraction spectra of soil samples from overbank sediments (*AR*) and mid-course sediments (*RCM*). Intensity is in arbitrary units for comparison. (Mus: Muscovite; Clo: Chlorite; Kao: Kaolinite; Pb-Jar: Lead Jarosite; Hid-Jar: Hydronium Jarosite; Qz: Quartz; Cer: Cerussite; Bass: Bassanite; Ang: Anglesite; Pyr: Pyrite)



respectively) established for classification as a class II waste (residues that have to be placed in a landfill, RD 1481/2001) according to the Spanish regulations for industrial wastes. In this case there is no difference in Pb leaching among the two sediment types. However, for Zn the leaching values are some orders of magnitude higher for overbank sediments.

Among other leachable elements, Cd is an especial case due to its huge leaching results. Several samples exhibit leaching values reaching levels around 5,000 times greater than recommended for irrigation, implying very high potential poisonous values for plants and biota around the studied area.

The mineralogical data obtained by XRD allows us to identify the metal-bearing phases. The difference among both types of sediments is the presence of sphalerite ( $ZnS$ ) and pyrite ( $FeS_2$ ) in overbank sediments. Regarding Pb-bearing phases is remarkable the presence of Pb as anglesite ( $PbSO_4$ ), cerussite ( $PbCO_3$ ), and Pb-jarositic. For Pb behavior it was observed that levels with anglesite have higher leaching contents than the others, due to the solubility product constants of these species ( $K_{ps} PbSO_4 = 1.3 \cdot 10^{-8}$  and  $K_{ps} PbCO_3 = 1.5 \cdot 10^{-13}$ ).

## 5 Conclusions and Recommendations

The importance of overbank sediments as sources of pollution processes has been pointed out (Langedal and Ottesen 1998; Peh and Miko 2001) becoming of

great interest in polluted areas of semiarid climate regions. Geochemical comparison of mid-bed and overbank sediment of El Beal wadi indicates a larger chemical heterogeneity in overbank sediments than those found in mid-bed sediments.

These differential features indicate: (a) distinct processes of accumulation, (b) the differential chemical transport along sedimentary events and the subsequent post-depositional migration, (c) the role of overbank sediments as a sink of heavy metals, and (d) the potential harmful effects from an overbank sediments remobilization to lowlands soils and sediments.

Regarding the elemental contents in sediments the main part of heavy metals (Pb, Zn, Cd, As, and Cu) exceed the threshold values established in Spanish legislation (RD 1310/1990) for industrial wastes and consequently should be disposed in adequate dump sites.

From the leaching tests we can conclude a major environmental risk for heavy metals pollution from overbank sediments. In rainy events producing low water flow regime in the wadi, only mid-bed sediments should be transported, and the transfer of heavy metals to streamwater will be relatively scarce. However, storm events producing remobilization of overbank sediments can dramatically change the situation and S, Mn, Zn, Cu, and Cd can be released to waterflow and remobilized in dissolved form at levels of some orders of magnitude higher than those found for mid-bed sediments. Some preliminary work was undertaken to prevent dispersal of metals in the Cartagena-La Union district, by the use of marble cutting sludges, as a

reactive barrier, to promote the pH increase, restricting heavy metals mobilization processes (Martinez-Sanchez et al. 2008). However, these methods do not prevent the transport of some elements such as Zn and Cd, which are mobilized even at basic pH. Therefore, alternative methods to “in situ” fix the overbank sediments should be checked.

**Acknowledgments** This study was financed by the Spanish National Research Programme (CGL2007-66861-C04) and by CONSOLIDER Research Programme (CSD2006-00044). O. Gonzalez-Fernandez gratefully acknowledges a grant from the Spanish Ministry of Science and Education (Ref. BES2005-6810).

## References

- Aleksander-Kwaterczak, U., & Helios-Rybicka, E. (2009). Contaminated sediments as a potential source of Zn, Pb, and Cd for a river system in the historical metalliferous ore mining and smelting industry area of South Poland. *Journal of Soils & Sediments*, *9*, 13–22.
- Cappuyns, V., & Swennen, R. (2004). Secondary mobilisation of heavy metals in overbank sediments. *Journal of Environmental Monitoring*, *6*, 434–440.
- Cappuyns, V., & Swennen, R. (2007). Classification of alluvial soils according to their potential environmental risk: A case study for Belgian catchments. *Journal of Environmental Monitoring*, *9*, 319–328.
- Cappuyns, V., Swennen, R., Vandamme, A., & Niclaes, M. (2006). Environmental impact of the former Pb-Zn mining and smelting in East Belgium. *Journal of Geochemical Exploration*, *88*, 6–9.
- Ciszewski, D. (2002). Heavy metals in vertical profiles of the middle odra river overbank sediments: evidence for pollution sediments. *Water, Air, and Soil Pollution*, *143*, 81–98.
- DIN 38414-S4. (1984). *Schlamm und Sedimente, Bestimmung der Eluierbarkeit mit Wasser*. Berlin: DIN Deutsches Institut für Normung.
- Elderling, B., Asmund, G., Kunzendorf, H., & Krogstad, E. J. (2002). Geochemical trends in metal-contaminated fiord sediments near a former lead-zinc mine in West Greenland. *Applied Geochemistry*, *17*, 493–502.
- Fic, M., & Isenbeck-Schröter, M. (1989). Batch studies for the investigation of the mobility of the heavy metals Cd, Cr, Cu and Zn. *Journal of Contaminant Hydrology*, *4*, 69–78.
- Field, S. (2003). The earth's open wounds: Abandoned and orphaned mine. *Environmental Health Perspectives*, *111*, A-154–A-161.
- Förstner, U. (2008). Sediments—Resource or waste? *Journal of Soils & Sediments*, *4*(1), 3.
- Gäbler, H. E. (1997). Mobility of heavy metals as a function of pH of samples from an overbank sediment profile contaminated by mining activities. *Journal of Geochemical Exploration*, *58*, 185–194.
- García, C. (2004). Impacto y riesgo ambiental de los residuos minero-metalúrgicos de la sierra minera de Cartagena-La Unión. PhD Thesis. Universidad Politécnica de Cartagena. 424pp.
- García, G., Peñas, J. M., & Manteca, J. I. (2008). Zn mobility and geochemistry in surface sulfide mining soils from SE Spain. *Environmental Research*, *106*, 333–339.
- Gonzalez-Fernandez, O., Queralt, I., Carvalho, M. L., & Garcia, G. (2007). Elemental analysis of mining wastes by energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF). *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, *262*(1), 81–86.
- Herms, U., & Brümmer, G. (1984). Einflussgrößen der Schwermetalllöslichkeit und-binding in Böden. *Z Pflanzenernaehr Bodenk*, *147*, 400–424.
- Langedal, M., & Ottesen, R. T. (1998). Airborne pollution in five drainage basins in eastern Finnmark, Norway: An evaluation of overbank sediments as sampling medium for environmental studies and geochemical mapping. *Water, Air, and Soil Pollution*, *101*(1–4), 377–398.
- Linares Martínez, F. (2005). Juegos de estrategia y consecuencias inintencionadas: Un modelo con resultados perversos de la crisis de la minería de Cartagena-La Unión. *Papers Journal*, *75*, 36–61.
- Macklin, M. G. (1992). Metal pollution of soils and sediments: A geographical perspective. In M. D. Newson (Ed.), *Managing the human impact on the natural environment: Patterns and processes* (pp. 172–195). London: Belhaven Press.
- Margui, E., Queralt, I., Van Grieken, R. (2009). X-ray fluorescence analysis, sample preparation for. In: R. A. Meyers (Ed.) *Encyclopedia of analytical chemistry: Applications, theory, and instrumentation*. New York: Wiley Interscience 20pp.
- Martínez-Sánchez, M. J., García-Lorenzo, M. L., Pérez-Sirvent, C., & Marimón, J. (2008). Use of marble cutting sludges to immobilize heavy metals and decrease toxicity of contaminated soils. *Fresenius' Environmental Bulletin*, *17* (10B), 1672–1678.
- Monna, F., Petit, C., Guillaumet, J. P., Jouffroy-Bapicot, I., Blanchot, C., Dominik, J., et al. (2004). History and environmental impact of mining activity in Celtic aeduan territory recorded in a peat bog (Morvan, France). *Environmental Science & Technology*, *38*(3), 665–673.
- Moreno-Grau, S., Cascales-Pujalte, J. A., Martínez-García, M. J., Angosto, J. M., Moreno, J., Bayo, J., et al. (2002). Relationships between levels of lead, cadmium, zinc, and copper in soil and settleable particulate matter in Cartagena (Spain). *Water, Air, and Soil Pollution*, *137*(1–4), 365–383.
- Morse, J. W., & Luther, G. W. (1999). Chemical influences on trace metal-sulfide interactions in anoxic sediments. *Geochemica et Cosmochimica Acta*, *63*(19/20), 3373–3378.
- NRCS. Natural Resources Conservation Services. (2004). Soil Survey Laboratory Methods Manual. Version 4.0. Soil Survey Investigations report N° 42. 735pp. <<http://soils.usda.gov/technical/lmm/>>.
- Peh, Z., & Miko, S. (2001). Geochemical comparison of stream and overbank sediments: A case study from the Zumberak Region, Croatia. *Geologia Croatica*, *54*(1), 119–130.
- Plumlee, G. S., & Logsdon, M. J. (1999). The environmental geochemistry of mineral deposits, part A: Processes,



- techniques, and health issues. *Society of Economic Geologists, Reviews in Economic Geology*, 6A, 371.
- Real Decreto (RD) 1310/1990 de 29 de octubre, por el cual se regula la utilización de los lodos de depuración en el sector agrario, 1990, Gobierno de España.
- Real Decreto (RD) 1481/2001, de 27 de diciembre, por el que se regula la eliminación de residuos mediante depósito en vertedero, 2001, Gobierno de España.
- Robles-Arenas, V. M., Rodríguez, R., García, C., Manteca, J. I., & Pascual, L. (2006). Sulphide-mining impacts in the physical environment: Sierra de Cartagena–La Unión (SE Spain) case study. *Environmental Geology*, 51(1), 47–64.
- Rothwell, J. J., Evans, M. G., & Allott, T. E. H. (2007). Lead contamination of fluvial sediments in an eroding blanket peat catchment. *Applied Geochemistry*, 22, 446–459.
- Rousseau, R. M. (2001). Detection limit and estimate of uncertainty of analytical XRF results. *Rigaku Journal*, 18 (2), 33–47.
- Software SPECTRAplus, (1998). Bruker AXS, Oestliche Rheinbrueckenstr. 50, D-76187 Karlsruhe, Germany
- Swennen, R., & Van der Sluys, J. (2002). Anthropogenic impact on sediment composition and geochemistry in vertical overbank profiles of river alluvium from Belgium and Luxembourg. *Journal of Geochemical Exploration*, 75, 93–105.
- Swennen, R., Van Keer, I., & Vos, D. (1994). Heavy metal contamination in overbank sediments of the Geul river (East Belgium): Its relation to former Pb-Zn mining activities. *Environmental Geology*, 24, 12–21.
- Taylor, M. P., & Kesterton, R. G. H. (2002). Heavy metal contamination of an arid river environment: Gruben River, Namibia. *Geomorphology*, 42, 311–327.
- Wilding, L. P., & Drees, L. R. (1983). Spatial variability and pedology. In L. P. Wilding, N. E. Smeck, & G. F. Hall (Eds.), *Pedogenesis and soil Taxonomy: I. Concepts and interactions* (pp. 83–116). New York: Elsevier Science.



## **ANEXO 1**

### **TRABAJO 6**

#### **Autores y año de publicación:**

Gonzalez-Fernandez, O., Queralt, I., Manteca, J.I., Garcia, G., Carvalho, M.L. In press. Accessible on line.

#### **Título:**

Distribution of metals in soils and plants around a mineralized zones at the Cartagena-La Unión mining district (SE Spain).

#### **Revista:**

Environmental Earth Sciences ( Anteriormente a 2010 Environmental Geology) (Accepted, in press, DOI: 10.1007/s12665-010-0796-8)

**ISI impact factor:** Environmental Geology (2009) 1.078 Q3 Water resources

#### **Justificación y objetivos:**

La investigación se centró en la caracterización de la cabecera de cuenca de la rambla de El Beal, para conocer la fuente de contaminación al cauce por las zonas de gossan del yacimiento, la dispersión hacia el medio hídrico, así como los procesos de acumulación/retención por parte de la vegetación (*Piptatherum miliaceum*, *Ditrichia viscosa* y *Hirsfeldia incana*) existente en el área de estudio.

#### **Conclusiones:**

Los suelos de la área estudiada presentan un pH neutro a básico. A pesar de ello, se detectaron niveles de movilidad de plomo, elemento habitualmente considerado como relativamente inmóvil en dichas condiciones de pH, tanto en la transferencia potencial al medio hídrico como a la vegetación. plantas. Los niveles de plomo de las especies vegetales estudiadas permiten apreciar un potencial uso para ensayos de revegetación de áreas degradadas, con vegetación autóctona, o su uso para fines de fitorremediación.



## Distribution of metals in soils and plants around mineralized zones at Cartagena-La Unión mining district (SE, Spain)

O. Gonzalez-Fernandez · I. Queralt ·  
J. I. Manteca · G. Garcia · M. L. Carvalho

Received: 21 December 2009 / Accepted: 7 October 2010  
© Springer-Verlag 2010

**Abstract** A geochemical and mineralogical characterization of three zones (namely oxides zones, hydrothermal alteration zone and mining wastes zone) from a mineralized zone in the upper part of the Cartagena-La Unión range was carried out by analysing rocks, soils and three plant species (*Piptatherum miliaceum*, *Ditrichia viscosa* and *Hirsfeldia incana*). The transference and bioavailability of some metals (especially Pb, Zn, As and Fe) from soils to plants was also checked. Results show that rocks have a large content of Fe and Pb which are transferred to surrounding soils also highly enriched in these elements (Fe ranges from 9 to 35% and Pb 1 to 2.9%). Regarding soil to plant transfer, it was shown a differential behaviour for both the three plant species and the soil zones, with a higher level of metal accumulation rates for *Piptatherum miliaceum* in the hydrothermal alteration zone. Values of accumulation rates obtained for Pb in *Piptatherum*

*miliaceum* allow considering it a good choice for phyto-remediation purposes.

**Keywords** *Piptatherum miliaceum* · *Ditrichia viscosa* · *Hirsfeldia incana* · Cartagena-La Unión · X-ray fluorescence · Metals

### Introduction

Past and present-day mining activities represent a current source of pollution owing to trace elements release from mineral particles into the atmospheric, terrestrial and aquatic ecosystems (Hudson-Edwards et al. 2003; Miller 1997; Swenen et al. 1994; Leenaers 1989; Lewin and Macklin 1987; Lewin et al. 1977). In active or abandoned metal-mining areas, direct discharge from mining dumps, effluents and residual rocks are one of the more common process delivering metal-enriched particles to the drainage systems. Not all metals are equally reactive, toxic, or available to biota and the free ion form of the metal is thought to be the most available and toxic (Luoma 1983).

Direct discharge to the fluvial courses (in our case, ephemeral streams, also called wadis, in the Mediterranean area) of the Cartagena-La Unión mining district was recognized as the most important pollution process before 1957 (Vilar et al. 1991; Vilar and Egea-Bruno 1990). As it was demonstrated for many mining sites, mineral processing activities might produce the release of metals such as Ag, Bi, Cd, Cu, Hg, Pb, Sb and Zn (Nriagu 1993; Prieto 1999). Weather conditions, characterized by the typical Mediterranean rainstorms and the abundance of abandoned mining dumps, from different historical periods of mining activities, provokes a metal diffusion subjected to strong

---

O. Gonzalez-Fernandez (✉) · I. Queralt  
Laboratory of X-Ray Analytical Applications, Institute of Earth  
Sciences “Jaume Almera”, CSIC, Sole Sabaris s/n,  
08028 Barcelona, Spain  
e-mail: ogonzalez@ija.csic.es

J. I. Manteca  
Area de Geodinamica Externa, Escuela Universitaria de  
Ingenieria Tecnica Civil, Paseo Alfonso XIII, 52,  
30203 Cartagena, Spain

G. Garcia  
Area Edafologia y Quimica Agricola, Departamento de Ciencia  
y Tecnologia Agraria, Universidad Politecnica de Cartagena,  
Paseo Alfonso XIII, 48, 30203 Cartagena, Spain

M. L. Carvalho  
Centro de Fisica Atomica, Universidade de Lisboa, Av. Prof.  
Gama Pinto, 21649-003 Lisbon, Portugal

sporadic pollution events, mainly affecting the lowlands alluvial plain.

Along mining areas, weathering of rocks and ores produces the oxidation of sulphide minerals mainly pyrite, pyrrhotite, sphalerite, chalcopyrite and galena. This oxidation phenomena promotes the release of  $\text{SO}_4^{2-}$  and a wide variety of metals (i.e. Fe, Cu, Zn, Al, Cd, Pb, etc.) to the stream waters favouring an acid mine drainage whose pH ranges between 2.5 and 4.5. Sulphide oxidation also causes the appearance of oxides, oxyhydroxides and oxyhydroxysulphates (i.e. jarosite, ferrihydrite and goethite) which precipitate or flocculate as individual particles or coating other sedimentary particles.

However, and due to the geology and weather features of the Cartagena-La Unión area, main part of processes occurs at pH near neutrality (6.0–8.0). Factors affecting pH also are the oxidation rate of Fe(II) to Fe(III), the particle size of mineral sulphides, mineralogy of sulphides, the presence of Fe oxidizing bacteria, the availability of oxygen and the exposure of sulphides to the neutralizer power of the carbonic solutions produced by the presence of carbonates such as calcite and dolomite as well as the presence of some silicates such as potassic feldspar, kaolinite and chlorite (Rose and Cravotta 1998).

After alteration processes near ore veins and cap rocks, the different factors affecting the dispersal of pollutants are related to the physicochemical processes during transport inside the wadi catchments, including: (1) dilution of polluted sediments (Hudson-Edwards et al. 2001); (2) hydraulic selection of the sediments from its physical properties, inducing selective enrichment in metals near to the mining source (Langedal 1997); (3) storage and remobilization of polluted particles in streambed and alluvial plain deposits (i.e. Rang and Schouten 1989; Macklin and Klimek 1992); (4) changes downstream in the metalliferous mineralogy and the relative metal content in some phases such as the Fe and Mn oxides (Evans and Davies 1994; Hudson-Edwards et al. 1996) or different new formed mineral phases (Alastuey et al. 1999). Some aspects of the heavy metals remobilization from stream bed and overbank sediments at Cartagena-La Unión area have been recently assessed (Gonzalez-Fernandez et al. 2010).

From all the previous knowledge dealing with the environmental impact of metal mining it can be concluded that studies should be undertaken at all levels, covering from source parent rocks and ore minerals alteration up to the transfer of pollutants to other environmental compartments such as soils, sediments, water and biota.

Many different environmental studies have been made in the lowlands or in the catchments along the Cartagena-La Unión area and the close Mar Menor lagoon. However, scarce information is found in the highlands part of the wadi catchments.

The main aim of the present work is the study of a mineralized area in the upper part of the Cartagena-La Unión mountain range in order to determine the mobilization of metals from parent rocks to soils and their bio-availability by natural vegetation growing in the studied site. The host-rocks of sulphide mineralization at Cartagena-La Unión mining district are mainly limestone and dolomite rocks. Thus, we can expect a fast neutralization of drainage waters far from the classical reported “acid mine drainage” at sulphide metal mines. The information about mobility of metals at high soil pH in abandoned metal mine systems is still scarce and thus it is that new data might be useful and applicable to other similar areas. Additionally we checked the use of experimental solid state techniques for the analysis of vegetation, enlarging previous studies on the subject (Margui et al. 2005).

### Geological and historical context of the study area

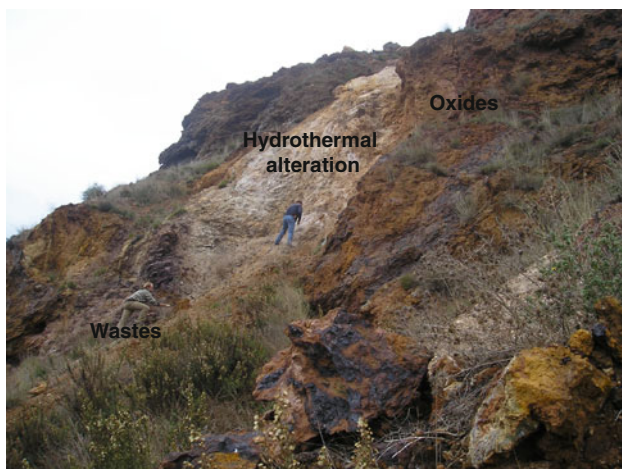
The area under study is localized in the upper part of the catchment whose sediment features were previously reported (Gonzalez-Fernandez et al. 2010). This zone is called “La Crisoleja”. The name of the zone provides from the Fe-smelting activities developed in this zone since ancient times. “Crisol” is the term employed in Spanish to designate the crucible employed in the smelting process.

Besides its topographical situation that suggests this area as one focus of metal diffusion, the geological characteristics of this zone are related to the existence of a big volcanic dome (post-Miocene dacites and andesites), accompanied to a complex of volcanic dykes, which contributed to cause an important hydrothermal alteration with subordinate mineralized assemblages, mainly of Fe, but also of other metals such as Pb, Ag, Cu, Sn, etc. One of the consequences of the hydrothermal activity is the pyritization–silicification of the host rock of the volcanic dome. This process, after a large oxidation process, causes the existence of a big gossan. It is formed by an iron–silica layer which reaches 40 m thick in some zones. Under this zone, the volcanic rock and the hosting rocks developed a stockwork with mineralization of Sn (cassiterite). In Fig. 1 is represented a scheme of “La Crisoleja” volcanic dome and its epithermal mineral assemblages and in Fig. 2 we can see a present-day picture detailing the alteration zones.

From historical point of view, different exploitation episodes were reported on the site. Initially, small ancient exploitations searching for the tin, lead and silver and later big opencast exploitations or quarries to extract Fe from the upper part. Fe was exploited at the end of the XIXth century and at the beginnings of the XXth, especially between 1875 and 1902, reaching productions of 300,000 tons/year.



**Fig. 1** “La Crisoleja” geologic simplified map. 1 Dacites with hydrothermal alteration and mineralized silica stockwork. 2 Hydrothermal alteration aureole in hosting rocks, with contact silicifications and mineralized stockwork. 3 Tabular iron silicifications. 4 Mining dumps. 5 Miocene materials. 6 Betic substrate (alpujarrides and nevado-filabrides phyllites, cherts and quartzites) (extracted and modified from Arribas et al. 1984)



**Fig. 2** Present-day picture of “La Crisoleja”. Hydrothermal alteration can be observed in the middle of the picture

In 1914, Fe exploitations were abandoned due to the low Fe content, making its exploitation not competitive in the market compared to ore deposits from the north of Spain. Finally, in 1970s, the Crisoleja deposit was exploited again

to recover Pb, Zn, Ag, Fe and Sn (Manteca and Ovejero 1992). Iron is present associated with tabular silicifications (up to 30% Fe) whilst lead (ranging 1–3%) is found in stockwork and silicifications, and reaches the bigger concentration in iron–silica tabular ores. Tin fluctuates near  $300 \text{ mg kg}^{-1}$ , and it is distributed in tabular iron silicifications and the stockwork. The primary ore minerals are mainly constituted by cassiterite, hematite, Fe sulphides (pyrite and marcasite), fluorite and quartz. Secondary minerals are Fe hydroxides (goethite and hematite) and Fe sulphates (jarosite and plumbojarosite).

## Materials and methods

### Sampling and sample preparation

Sampling strategy involved the collection of rocks, soils and plants. As we can distinguish three main mineralized assemblages (sulphide hydrothermal zone, silicified rocks and gossan oxides) sampling was performed to pick up samples of rocks, soils and plants at each one, following the same sampling criteria for hydrothermally altered areas as detailed in Queralt et al. 1996. Additional sampling was made at the Fe-smelting wastes zone. Three different metal-accumulating plants namely *Piptatherum miliaceum* (García et al. 2004), *Ditrichia viscosa* (Nogales and Benítez 2006) and *Hirsfeldia incana* (Gisbert et al. 2006; Quartacci et al. 2005) were sampled together with the underlying rooting (rizospheric) soil.

Rock samples were grinded and homogenized, using an automatic agate mortar, to pass a  $125 \mu\text{m}$  sieve. Pulverized material was employed to carry out analyses by means of wavelength dispersive X-ray fluorescence (WDXRF) and X-ray diffraction (XRD) in order to determine the whole rock geochemistry and the mineralogical composition of bulk mass.

Soil samples were dried at  $60^\circ\text{C}$  and later gently disaggregated for grain-size analysis. Preparation for chemical and mineralogical analysis was made employing the same protocol as for rocks.

The above-mentioned vegetation, growing over the different soil substrates, was divided into two parts: shoots (or aerial part) and roots. Plants were washed with Milli-Q water, dried at  $60^\circ\text{C}$  and subsequently grinded using a hand mill.

### Analytical methodology

Texture (grain-size) analysis of soil particles was determined using two different instrumentations. Fractions from 2 mm to  $500 \mu\text{m}$  were sieved using different mesh sieves and fractions under  $500 \mu\text{m}$  were analysed

by employing a laser diffraction grain-size analyser (Malvern Mastersizer 2000). Soil conductivity was measured employing a conductimeter CRISON 524 and a relationship soil–water 1:5 (milli-Q quality water) (NRCS 2004) and pH of soils were determined following the potentiometric method using a 1:2.5 soil–water (milli-Q quality water) relationship (NRCS 2004) and employing a pH-meter WTW pH 330.

Leaching tests (DIN 38414-S4 1984) were applied to evaluate the easily soluble and leachable metals of soils. This test was done by mixing the <2,000 µm fraction of the soils with Milli-Q water using a ratio 1:10 and the batch was shaken during 24 h. The objective of this test is to quantify the easily soluble fraction of metals. The pH and the conductivity of the extract were measured at 15 min and at 24 h. Afterwards the extract was filtered by a 45 µm filter and the elemental analysis of the extract was carried out by ICP-MS and ICP-OES. This methodology has been successfully applied in the study of soils and sediments within mineralized areas (Robles-Arenas et al. 2006; Fic and Isenbeck-Schröter 1989).

The chemistry of rock and soil samples was determined using a WDXRF spectrometer (Bruker S4 Explorer) equipped with a Rh anticathode X-ray tube of 1 KW (20–50 kV, 50–20 mA); four analyser crystals (OVO-B, OVO-55, LiF 200 and PET), flow proportional counter for light element detection and scintillation counter for heavy elements detection. This equipment allows the determination of a wide analytical range (from B to U, in atomic number) with a typical measuring time of 20–60 s per element. Analysis was made in a vacuum atmosphere allowing the detection of low Z elements. Specimens for analysis were prepared as pressed powder pellets following the methodology reported in Gonzalez-Fernandez et al. (2008) using methyl-methacrylate as a binding agent. All the samples were analysed to obtain a spectrum for the identification of the elements in samples. Quantification was made by the software provided with the equipment (Spectra Plus software code, Bruker AXS GmbH, Germany).

The chemistry of vegetation was investigated using an energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF) system as one of the most fasten multielemental methodology for plant analysis (Margui et al. 2009). The spectrometer used in this work for the multielemental measurements is an experimental design spectrometer which consists of an X-ray tube with a tungsten anode as primary excitation target and equipped with a changeable secondary target of molybdenum. This arrangement makes possible to select the secondary target in order to get the best excitation conditions for a specific sample (Gonzalez-Fernandez et al. 2009). With this system it is possible to obtain practically a monochromatic source, with Kα and

**Table 1** Determined and certified values (mg kg<sup>-1</sup>) for vegetation reference materials GBW07603, GBW07604, GBW07605

	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Sr	Pb	
GBW07603	EDXRF	8,099 (s = 157)	14,904 (s = 260)	82 (s = 12)	61.4 (s = 0.3)	914 (s = 20)	1.4 (s = 0.2)	7.2 (s = 0.1)	51.7 (s = 0.3)	233 (s = 5)	50 (s = 2)
	Certified	9,200 ± 600	16,800 ± 600	95 ± 14	61 ± 3	1,070 ± 40	1.7 ± 0.2	6.6 ± 0.4	55 ± 2	246 ± 10	47 ± 2
GBW07604	EDXRF	13,983 (s = 831)	18,281 (s = 1,180)	24 (s = 6)	50 (s = 6)	263 (s = 2)	2.3 (s = 0.3)	10.5 (s = 0.3)	37 (s = 1)	148 (s = 8)	8.3 (s = 0.5)
	Certified	13,800 ± 400	18,100 ± 700	20.4 ± 1.7	45 ± 2	274 ± 10	1.9 ± 0.2	9.3 ± 0.5	37 ± 1	154 ± 5	5.5 ± 0.2
GBW07605	EDXRF	14,741 (s = 322)	3,769 (s = 129)	28 (s = 5)	1,222 (s = 23)	247 (s = 10)	5.2 (s = 0.2)	20.1 (s = 0.4)	28.1 (s = 0.5)	16.0 (s = 0.4)	12.5 (s = 0.6)
	Certified	16,600 ± 600	4,300 ± 200	24 ± 3	1,240 ± 40	264 ± 10	4.6 ± 0.3	17.3 ± 1	26.3 ± 0.9	15.2 ± 0.5	8.4 ± 0.2



$K\beta$  lines of Mo (energies at 17.44 and 19.60 keV, respectively). The X-ray tube, the secondary target and the sample are placed in a tri-axial geometry. This allows a decrease in the background, using the advantages of the effect of polarization of the incident X-ray beam from the tube. The system was also previously applied for mining wastes analysis (Gonzalez-Fernandez et al. 2007). Three specimens of 0.250 g of each powdered plant were pressed into pellets of 2.0 cm of diameter without any chemical treatment. Each pellet was glued on a Mylar film, put on a sample holder and placed directly on the X-ray beam, at ambient conditions, without vacuum. Quantitative calculations were made through the fundamental parameters method (Rindby 1989). To validate the precision and accuracy of the results three plant certified reference materials (GBW07603, GBW07604 and GBW07605) from the National Research Centre for Standards (China) were checked. The results are shown in Table 1, exhibiting good agreement between certified values and data obtained by EDXRF.

The mineralogical composition of rocks and soils was determined by XRD, using a commercial Bruker D5000 diffractometer with a Cu  $K\alpha$  source operating at 40 kV and 30 mA and a scintillation counter. The samples were mounted as powder on standard plastic sample holders. The angular range ( $2\theta$ ) was scanned from  $4^\circ$  to  $70^\circ$  at a step size of  $0.01^\circ$  with a counting time of 6 s/step. Evaluation of X-ray diffractograms and mineral phase identification was made using the routines of the Diffrac software package (BRUKER/AXS GmbH, Germany) and the attached specific PDF2 database files (ICDD, Denver, USA) corresponding to minerals and inorganic compounds. Semiquantitative mineralogical composition was determined employing the classical method of Chung (1974).

## Results

### Rock analysis

The whole structure of La Crisoleja ore deposit reflects the classical mineral assemblages of wallrock alteration due to hydrothermal processes in the upper part of a high-sulfidation metasomatic system. The most intense altered parts clearly exhibit silicification and jarosite-rich rocks, surrounded by external aureoles, as typical in these systems. In the upper part of La Crisoleja deposit a very thick layer of iron oxides is found as typical of gossan or iron caps in many ore deposits. XRD analysis of the rocks reveals different assemblages in the silicified zone based on the relative content of quartz and sulphate in the inner part and the presence of different silica polymorphs (opal and tridymite) in the outer part. Some iron-rich veins, having near 80% of iron oxides cross the silicified rocks. The external aureole exhibits weakly altered limestone, which is the host rock at La Crisoleja deposit. Results of mineralogical analysis are shown in Table 2.

The geochemistry of bulk rocks (Table 3) based on WDXRF analysis corroborate the mineral data based on XRD results. Regarding metals we can highlight the ubiquitous presence of lead in all parts of the studied area and noticeable presence of arsenic in almost the overall hydrothermally altered zone. Both elements largely overpass the averaged crustal content detailed by Rudnick and Gao 2004, especially for lead content, reaching values around 2% (determined as PbO) of the whole rock.

Major and minor elements follow a logical tendency of accumulation based on the mineralogy of each part of the ore. Zinc and copper do not exhibit large contents as it can be found in many other ores of the Cartagena-La Unión mining district (Manteca and Ovejero 1992).

**Table 2** Mineralogical composition of parent rocks in the area (values in percentage; semiquantitative data from XRD spectral peak intensities)

	Silica minerals			Iron minerals		Other minerals			
	Opal	Tridymite	Quartz	Goethite	Hematite	Jarosite	Halite	Illite	Calcite
External aureole									
Calcareous rocks			2		5	2			91
Hydrothermally altered rocks	25	20	24		14	4		12	
Silicified zone									
Jasperoids	16	20	36	16	10	2			
Iron-rich veins			19	36	38				7
Quartz-jarosite rocks			68			23	9		
Quartz veins			85		8	8			
Iron-rich deposits									
Ore groundmass			61	21	18				

**Table 3** Chemical composition of rocks (results expressed in %)

	Calcareous rocks	Hydrothermal alteration	Jasperoids	Iron-rich veins	Quartz-Jarosite rocks	Quartz veins	Iron ore
Na <sub>2</sub> O	0.07		0.11		4.94	0.26	
MgO	1.06	0.19	0.09	0.14	0.49	0.05	0.14
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		2.33	0.27	3.89	0.50	0.28	0.42
SiO <sub>2</sub>	1.2	74.2	76.2	19.4	67.9	84.3	59.4
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.02	0.16	0.12	0.14	0.19	0.12	0.05
SO <sub>3</sub>	0.24	1.34	0.80	0.86	6.93	3.02	0.48
Cl			0.11	0.03	4.19	0.04	
K <sub>2</sub> O		0.83	0.07		1.00	0.61	
CaO	52.6	0.12	0.05	0.19	0.18	0.11	0.12
TiO <sub>2</sub>	0.14	0.69	1.48	1.14	1.20	0.04	0.07
MnO		0.01	0.01				0.01
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.9	17.7	18.6	72.0	5.9	9.1	37.9
CuO	0.014	0.018	0.017	0.032	0.012	0.013	0.037
ZnO	0.005	0.006	0.009	0.101	0.007	0.007	0.151
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0.037	0.120	0.190	0.170		0.046
SrO	0.041		0.003			0.006	
BaO					0.040		0.040
PbO	0.72	2.38	1.96	1.72	1.27	0.59	1.01

### Rizospheric soils analysis

The geochemical features of soils (Table 4) developed at the different parts of La Crisoleja deposit reveal significant differences in relationship to the parent rocks. A noticeable enrichment of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO and TiO<sub>2</sub> in all the zones is clearly identified. MgO, total iron and sulphur exhibit a more homogeneous distribution in soils than observed for the different zones of the ore. This can be interpreted from the soil genesis over the parent rocks. Titanium, aluminium and manganese have always been considered less mobile elements in genetic soil processes. Accumulation of iron and magnesium is a consequence of the weathering of the upper Fe-rich gossan and the sulphur fixation is a consequence of changes in primary sulphates from hydrothermal process and secondary oxidation of sulphides present in parent rocks.

The textural analyses of soils (Table 5) allow us to observe an extremely low content in silt and clay fraction. Sand and gravel content usually reach values of more than 90% to total soil mass. From these results we can expect a reduced exchange capacity, due to the low specific surface and small transfer to soil pore water. Results of leaching tests (Tables 6, 7) confirm both the low transfer or absence of metals usually controlled by official regulations (Spanish Real Decreto 1481/2001) and the basic pH (ranging from 7.4 to 9.5) of the soil/water solutions, caused by the presence of metals in oxide and sulphate forms.

### Plant analysis

The results of EDXRF analysis of plants are detailed in Table 8. Five macroelements (P, S, Cl, K and Ca), seven microelements (Ti, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn and As) and four non-essential elements (Br, Rb, Sr and Pb) were determined.

The presence of macroelements in plants follows a similar trend for the three studied species, considering the ratio between the content in aerial parts and the content in roots. This pattern is only altered by the content of potassium in roots of *Hirsfeldia incana* specimens growing over mining wastes, which is higher than the content in shoots inversely as we found in the hydrothermal and oxidation zones.

Dealing with the behaviour of the most relevant microelements and metals we can identify remarkable differences for each plant at different zones. For titanium manganese and iron content, *Ditrichia viscosa* shows higher contents in shoots than in roots, inversely in respect of the distribution exhibited by the other two species. This is a common tendency for all the zones in La Crisoleja.

The uptake of copper and arsenic is especially noteworthy in aerial parts of *Ditrichia viscosa*. However, in the mining wastes zone, copper is less transferred to the vegetation and arsenic is preferentially concentrated in roots of *Piptatherum miliaceum* and *Ditrichia viscosa*.

For each one of the three species (*Piptatherum miliaceum*, *Ditrichia viscosa* and *Hirsfeldia incana*) the uptake

**Table 4** Bulk soil chemistry under sampled vegetation (results expressed in %)

Vegetal species	Hydrothermal zone			Iron-rich ores			Mining wastes		
	<i>Hirsfeldia</i>	<i>Ditrichia</i>	<i>Piptatherum</i>	<i>Hirsfeldia</i>	<i>Ditrichia</i>	<i>Piptatherum</i>	<i>Hirsfeldia</i>	<i>Ditrichia</i>	<i>Piptatherum</i>
Na <sub>2</sub> O	0.09	0.15	0.13	0.17	0.19	0.33	0.11	0.29	0.27
MgO	0.46	0.49	0.90	1.07	0.95	0.85	0.65	1.38	1.64
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.76	5.03	10.50	17.10	19.80	24.50	4.88	12.60	10.20
SiO <sub>2</sub>	57.6	61.8	50.2	51.1	49.6	52.6	35.4	40.0	36.4
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.28	0.25	0.21	0.26	0.21	0.20	0.10	0.24	0.31
SO <sub>3</sub>	2.10	1.63	1.08	0.88	0.76	0.53	0.78	1.69	1.77
Cl	0.02	0.03	0.04	0.03	0.03	0.02	0.03	0.04	0.08
K <sub>2</sub> O	0.74	0.87	1.50	2.33	2.67	2.73	0.46	1.40	1.19
CaO	0.54	0.91	3.53	1.54	1.67	1.23	0.75	1.17	6.43
TiO <sub>2</sub>	2.18	2.15	1.74	2.07	2.20	1.52	0.45	0.89	0.60
MnO	0.007	0.007	0.018	0.018	0.036	0.046	0.052	0.122	0.134
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	29.60	23.92	27.68	21.24	19.90	14.16	51.04	36.60	31.82
CuO	0.022	0.021	0.025	0.026	0.025	0.021	0.040	0.058	0.043
ZnO	0.015	0.020	0.037	0.048	0.052	0.045	0.168	0.249	0.401
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.084	0.100	0.086	0.036	0.036	0.017	0.070	0.064	0.067
SrO		0.006	0.007	0.007	0.012	0.011	0.006	0.009	0.012
BaO	0.065	0.061		0.062	0.058	0.042	0.075		0.067
PbO	2.36	2.41	2.16	1.99	1.70	1.01	3.21	3.16	3.00

**Table 5** Soil texture (grain size of soil particles)

Sampling site	Vegetation	<63 mm (%)	63–500 mm (%)	500–2,000 mm (%)	>2,000 mm (%)
Oxides zone	<i>Piptatherum miliaceum</i>	7.3	22.2	27.6	42.8
	<i>Ditrichia viscosa</i>	1.6	7.1	24.1	67.2
	<i>Hirsfeldia incana</i>	3.2	12.2	23.2	61.4
Hydrothermal zone	<i>Piptatherum miliaceum</i>	5.2	18.5	22.3	54.0
	<i>Ditrichia viscosa</i>	6.6	24.4	40.2	28.7
	<i>Hirsfeldia incana</i>	11.5	34.7	33.2	20.5
Mining wastes zone	<i>Piptatherum miliaceum</i>	4.0	21.8	15.2	58.9
	<i>Ditrichia viscosa</i>	3.7	10.9	14.0	71.4
	<i>Hirsfeldia incana</i>	3.6	10.1	15.6	70.7

levels of lead are quite similar on all the zones. However, the distribution changes along different zones. At mining wastes zone, Pb is accumulated preferentially in roots, whilst in the other areas *Ditrichia viscosa* exhibits the main content in the aerial part, *Piptatherum miliaceum* concentrates in roots and *Hirsfeldia incana* exhibits approximately the same level in roots and shoots.

Dealing with the overall accumulation, we can identify a noticeable uptake of lead by all the three plants we considered in this area, which is consistent with previous studies made by Garcia et al. (2003, 2004). Likewise, lead values also surpass the value of 100 mg kg<sup>-1</sup> established by Baker (1999), to consider one plant as Pb hyperaccumulator. From this consideration it can be suggested the

use of some of these plants even for phytoremediation procedures in abandoned mining areas under Mediterranean climate.

The best plants for such purposes are those accumulating the maximum amount of metals both in the roots and in the aerial part. Therefore, and from our data, a good candidate for phytoremediation activities at the Cartagena-La Unión mining area could be *Ditrichia viscosa*.

The lead levels exhibited in aerial part by *Ditrichia viscosa* (120–492 mg kg<sup>-1</sup>) are lower than Pb accumulation reported for other native plants in former studies along the Mediterranean area. For instance, accumulation up to 1,210 mg kg<sup>-1</sup> for *Thlaspi ochroleucum* collected at Thasos, Greece (Kelepertsis and Bibou 1991) and

**Table 6** Metal content of DIN 38414-S4 extract

Sampling site	Vegetation	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn
Oxides zone	<i>Piptatherum miliaceum</i>	n.d.	n.d.	n.d.	0.125	n.d.
	<i>Ditrichia viscosa</i>	n.d.	n.d.	n.d.	0.085	n.d.
	<i>Hirsfeldia incana</i>	n.d.	n.d.	n.d.	0.075	n.d.
Hydrothermal zone	<i>Piptatherum miliaceum</i>	n.d.	0.052	n.d.	0.161	n.d.
	<i>Ditrichia viscosa</i>	n.d.	n.d.	n.d.	0.145	n.d.
	<i>Hirsfeldia incana</i>	n.d.	n.d.	n.d.	0.094	n.d.
Mining wastes	<i>Piptatherum miliaceum</i>	n.d.	0.109	n.d.	0.449	0.059
	<i>Ditrichia viscosa</i>	n.d.	0.019	n.d.	0.402	n.d.
	<i>Hirsfeldia incana</i>	n.d.	n.d.	n.d.	0.092	n.d.
H <sub>2</sub> O Milli-Q		n.d.	0.002	n.d.	0.005	n.d.

Values are in mg kg<sup>-1</sup>

n.d. not detected

2,300 mg kg<sup>-1</sup> for *Cistus incanus* ssp. *creticus* collected at same place (Konstantinou and Babalonas 1992) have been highlighted.

At La Crisoleja ore also the Pb contents in *Piptatherum miliaceum* (1,130–1,920 mg kg<sup>-1</sup>) are nearly the values for hyperaccumulating plants. Despite, it accumulates more Pb in roots than shoots—which is on the opposite criteria of Baker (1981)—and taking in consideration the soil pH and the weather conditions in the area where the transfer of soil–water–plant is difficult, it can also be considered for phytoremediation purposes.

Table 9 shows soil–root and soil–shoot metal transfer coefficient for metals commonly considered as potential toxic elements (Fe, Cu, Zn, Pb and As), Mn and Sr. Few cases exhibit large transfer of metal to plant (considering a high transfer when more than a 20% of the metal present in soil is transferred to plant). This is only reported for mobile

elements such as Zn, Mn and Sr, essential elements for plant growth. Considering transfer coefficients for different zones, higher transfer is mainly located at the hydrothermal zone for *Ditrichia* (59% Zn, 74% Mn and 93% Sr). Also is remarkable the transfer of Pb from soil to roots of *Piptatherum* (12% oxides zone, 8% hydrothermal zone and 7% wastes zone) which are the higher Pb transfer coefficients at the area.

**Discussion and conclusions**

The transfer of metals from mining areas to the surrounding environment has been classically attributed to acid mine drainage. Metals are widely dispersed to other environmental compartments, including soils and biota, due to the solubility of metals at low pH. Scarce data are reported for metals mobility in areas under basic conditions, and sometimes detailed studies at such areas have been neglected, considering low potential risk.

At La Crisoleja zone, the pH of soil/water mixtures is always over the neutrality. However, from the data herein reported, some metals such as iron, copper, arsenic or lead are transferred from soils to plants. Accumulation of Pb in aerial parts is usually difficult due to the low solubility of Pb compounds in rocks and soils (mainly sulphides, sulphates and carbonates) at near-neutral pH. However, the results at La Crisoleja ore deposit indicate that under basic pH lead can be transferred, even to aerial plant parts.

From an environmental perspective, the more worrying problem regarding metal content in soils is the Pb content, due to the regulations from the Spanish legislation (Real Decreto 1481/2001) which forces to classify soils reaching the Pb content, as exhibited at La Crisoleja, as type II wastes, to be landfilled by its potential risk.

**Table 7** Basic soil/water tests

Sampling site	Vegetation	NRCS tests				DIN tests			
		pH 1:2.5 (Potenciom.)	Conductivity 1:2.5 (mS/cm)	pH 1:5	Conductivity 1:5 (mS/cm)	Initial pH	Initial conductivity (mS/cm)	Final pH	Final conductivity (mS/cm)
Oxides zone	<i>Piptatherum miliaceum</i>	8.36	165.80	8.48	107.40	9.15	56.40	8.35	104.70
	<i>Ditrichia viscosa</i>	8.44	336.00	8.53	213.00	9.35	80.20	8.81	110.60
	<i>Hirsfeldia incana</i>	8.28	549.00	8.33	346.00	9.12	103.80	8.43	168.00
Hydrothermal zone	<i>Piptatherum miliaceum</i>	8.44	367.00	8.38	227.00	9.30	80.50	8.41	140.00
	<i>Ditrichia viscosa</i>	8.50	160.40	8.55	110.00	9.48	44.10	9.07	66.70
	<i>Hirsfeldia incana</i>	8.47	93.30	8.62	62.90	9.51	30.60	9.18	51.10
Mining wastes zone	<i>Piptatherum miliaceum</i>	7.48	698.00	7.51	438.00	8.42	106.50	7.67	211.00
	<i>Ditrichia viscosa</i>	7.90	209.00	8.07	126.10	8.46	37.40	7.94	93.80
	<i>Hirsfeldia incana</i>	8.32	164.80	8.37	122.70	9.17	34.20	8.76	77.30

**Table 8** Plant elemental content (average values in mg kg<sup>-1</sup> for n = 3)

	Oxides zone						Hydrothermal alteration zone						Mining wastes zone					
	<i>Piptatherum</i>		<i>Ditrichia</i>		<i>Hirsfeldia</i>		<i>Piptatherum</i>		<i>Ditrichia</i>		<i>Hirsfeldia</i>		<i>Piptatherum</i>		<i>Ditrichia</i>		<i>Hirsfeldia</i>	
	Shoot	Root	Shoot	Root	Shoot	Root	Shoot	Root	Shoot	Root	Shoot	Root	Shoot	Root	Shoot	Root	Shoot	Root
P	7,472	11,993	15,709	10,353	9,234	7,513	10,078	11,340	7,844	7,847	8,400	7,778	9,855	9,536	10,201	8,309	8,700	8,338
S	1,585	6,369	1,704	1,925	10,520	6,129	1,952	3,877	1,719	1,683	11,105	7,853	1,762	2,074	1,762	1,503	12,474	5,916
Cl	1,541	1,079	4,655	2,359	6,426	993	1,896	1,462	1,977	3,334	8,499	1,673	4,197	4,312	2,822	2,978	5,165	1,695
K	6,675	3,357	4,325	2,050	10,478	7,610	9,581	5,695	5,822	2,231	6,647	5,465	9,417	4,906	4,167	2,031	7,829	11,892
Ca	1,597	1,721	12,719	1,036	15,581	3,487	2,218	3,250	9,293	2,070	15,187	5,422	2,408	4,375	8,839	2,761	18,332	4,526
Ti	18	744	266	63	37	40	19	525	219	62	119	79	14	47	95	16	38	27
Mn	21	152	77	5	29	14	13	33	38	7	26	18	46	40	44	7	25	18
Fe	435	22,683	4,114	1,271	689	952	442	12,099	3,211	939	864	1,366	1,212	4,418	1,470	451	2,249	1,436
Ni	6	17	4	3	4	3	2	31	2	2	1	9	3	5	3	2	7	5
Cu	3	10	19	10	4	4	7	15	11	13	3	4	4	9	9	9	6	6
Zn	30	202	125	19	123	27	70	203	95	37	58	96	52	199	84	34	208	71
As	4	4	18	5	5	5	5	38	14	8	14	16	6	36	9	17	16	10
Br	7	12	24	7	36	5	16	9	13	12	38	8	9	12	17	10	23	7
Rb	1	6	3	1	4	2	1	4	2	1	2	1	1	1	1	1	1	1
Sr	20	31	69	13	111	28	17	17	47	22	119	39	12	15	31	14	93	23
Pb	41	1,134	492	249	143	194	84	1,589	367	274	302	308	97	1,919	121	488	317	352

**Table 9** Soil plant transfer coefficients for roots and shoot (%)

Species:	Iron oxides zone						Hydrothermal alteration zone						Mining wastes					
	<i>Piptatherum</i>		<i>Ditrichia</i>		<i>Hirsfeldia</i>		<i>Piptatherum</i>		<i>Ditrichia</i>		<i>Hirsfeldia</i>		<i>Piptatherum</i>		<i>Ditrichia</i>		<i>Hirsfeldia</i>	
	Shoot/ soil	Root/ soil	Shoot/ soil	Root/ soil	Shoot/ soil	Root/ soil	Shoot/ soil	Root/ soil	Shoot/ soil	Root/ soil	Shoot/ soil	Root/ soil	Shoot/ soil	Root/ soil	Shoot/ soil	Root/ soil	Shoot/ soil	Root/ soil
Mn	6	43	28	2	21	10	9	23	74	13	50	34	4	4	4	1	6	4
Fe	0.1	23	3	1	0.1	1	0.1	6	2	1	0.1	1	1	2	1	0.1	1	0.1
Cu	2	6	10	5	2	2	3	7	7	7	2	2	1	2	3	3	2	2
Zn	8	55	30	5	32	7	24	68	59	23	48	80	2	6	3	1	15	5
As	3	3	7	2	2	2	1	6	2	1	2	2	1	7	2	3	3	2
Sr	21	33	68	13	182	45	28	27	93	44			12	14	30	14	174	44
Pb	0.1	12	3	2	1	1	0.1	8	2	1	1	1	0.1	7	0.1	2	1	1

The three native plant species considered for the study, *Piptatherum miliaceum*, *Ditrichia viscosa* and *Hirsfeldia incana*, showed marked Pb accumulating capacity, standing out *Piptatherum miliaceum* which can be classified as a hyperaccumulating plant. Likewise, *Ditrichia viscosa* exhibits noticeable accumulation of Pb in aerial parts. Therefore, these species can be suggested as potential vegetation for phytoremediation activities along the area or in other places subjected to close weather conditions.

**Acknowledgments** This study was financed by the Spanish National Research Programme (CGL2007-66861-C04). O. Gonzalez-Fernandez gratefully acknowledges a grant from the Spanish Ministry of Science and Education (Ref. BES2005-6810).

**References**

Alastuey A, Garcia-Sanchez A, Lopez F, Querol X (1999) Evolution of pyrite mud weathering and mobility of heavy metals in the Guadiamar valley after the Aznalcóllar spill, south-west Spain. *Sci Total Environ* 242:41–55

Arribas A, Moro MC, Ovejero G, Santiago L (1984) El Sn asociado al subvolcanismo neógeno de La Crisoleja, Sierra de Cartagena (Cordilleras Béticas). In: I Congreso Español de Geología, vol II, pp 403–414

Baker AJM (1981) Accumulators and excluders strategies in the response of plants to heavy metals. *Journal of Plant Nutrition* 3:643–654

Baker AJM (1999) Metal hyperaccumulator plants: a biological resource for exploitation in the phytoextraction of metal polluted soils. In: Proceedings of the first meeting of working group 2 of COST 837, Swiss FIT, Lausanne

- Chung FH (1974) Quantitative interpretation of X-ray diffraction patterns of mixtures. I. Matrix-flushing method for quantitative multicomponent analysis. *J Appl Crystallogr* 7:519–525
- DIN 38414-S4 (1984) Schlamm und Sedimente, Bestimmung der Eluierbarkeit mit Wasser. DIN Deutsches Institut für Normung, Berlin
- Evans D, Davies BE (1994) The influence of channel morphology on the chemical partitioning of Pb and Zn in contaminated river sediments. *Appl Geochem* 9:45–52
- Fic M, Isenbeck-Schröter M (1989) Batch studies for the investigation of the mobility of the heavy metals Cd, Cr, Cu and Zn. *Journal of Contaminant Hydrology* 4:69–78
- García G, Faz A, Conesa HM (2003) Selection of autochthonous plant species from SE Spain for soil lead phytoremediation purposes. *Water Air Soil Pollut* 3:243–250
- García G, Faz A, Cunha M (2004) Performance of *Piptatherum miliaceum* (Smilo grass) in edaphic Pb and Zn phytoremediation over a short growth period. *International Biodeterioration and Biodegradation* 54:245–250
- Gisbert C, Clemente R, Navarro-Aviñó J, Baixauli C, Giner A, Serrano R, Walker DJ, Pilar Bernal M (2006) Tolerance and accumulation of heavy metals by Brassicaceae species grown in contaminated soils from Mediterranean regions of Spain. *Environ Exp Bot* 56:19–27
- Gonzalez-Fernandez O, Queralt I, Carvalho ML, Garcia G (2007) Elemental analysis of mining wastes by energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF). *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 262:81–86
- Gonzalez-Fernandez O, Hidalgo M, Margui E, Carvalho ML, Queralt I (2008) Heavy metals' content of automotive shredder residues (ASR): evaluation of environmental risk. *Environ Pollut* 153:476–482
- Gonzalez-Fernandez O, Pessanha S, Queralt I, Carvalho ML (2009) Analysis of lead content in automotive shredder residue (ASR). *Waste Manage* 29:2549–2552
- Gonzalez-Fernandez O, Jurado-Roldan A, Queralt I (2010) Geochemical and mineralogical features of overbank and stream sediments of the Beal wadi (Cartagena-La Unión Mining District, SE Spain): relation to former lead–zinc mining activities and its environmental risk. *Water Air Soil Pollut* (in press, early view). doi:10.1007/s11270-010-0458-1
- Hudson-Edwards KA, Macklin MG, Curtis CD, Vaughan DJ (1996) Processes of formation and distribution of Pb-, Zn-, Cd-, and Cu-bearing minerals in the Tyne basin, Northeast England: implications for metal-contaminated river systems. *Environ Sci Technol* 30(1):72–80
- Hudson-Edwards KA, Macklin MG, Miller JR, Lechler PJ (2001) Sources, distribution and storage of heavy metals in the Rio Pilcomayo, Bolivia. *J Geochem Explor* 72(3):229–250
- Hudson-Edwards KA, Macklin MG, Jamieson HE, Brewer PA, Coulthard TJ, Howard AJ, Turner J (2003) The impact of tailings dam spills and clean-up operations on sediment and water quality in river systems: the Rios Agrio-Guadiamar, Aznalcóllar, Spain. *Appl Geochem* 18:221–239
- Kelepertsis AE, Bibou A (1991) Heavy metal contamination of soils at old mining sites on Thasos Island, Greece. *Environmental Geochemical Health* 13:23–28
- Konstantinou M, Babalonas D (1992) Geobotanische Untersuchung auf Galmei-Erzhalde auf der Insel Thassos (Griecheland). *Journal Agronomy Crop Science* 168:1–9
- Langedal M (1997) Dispersion of tailings in the Knabeana-Kvina drainage basin, Norway 2: mobility of Cu and Mo in tailings-derived fluvial sediments. *J Geochem Explor* 58:173–183
- Leenaers H (1989) The dispersal of metal mining wastes in the catchment of the river Geul (Belgium–The Netherlands). *Geografisch Instituut Rijksuniversiteit, Utrecht*
- Lewin J, Macklin MG (1987) Metal mining and floodplain sedimentation in Britain. In: Gardiner V (ed) *International geomorphology 1986*, part 1. Wiley, Chichester
- Lewin J, Davies BE, Wolfenden PJ (1977) Interactions between channel change and historic mining sediments. In: Gregory EC (ed) *River channel changes*. Wiley, New York, pp 353–367
- Luoma SN (1983) Bioavailability of trace metals to aquatic organisms: a review. *Sci Total Environ* 28:1–23
- Macklin MG, Klimek K (1992) Dispersal, storage and transportation of metal contaminated alluvium in the Upper Vistula basin, south-west Poland. *Applied Geography* 12:7–30
- Manteca JI, Ovejero G (1992) Los yacimientos Zn, Pb, Ag–Fe del distrito minero de la Unión-Cartagena, Bética Oriental. In: Garcia-Guinea J, Martinez-Frias J (eds) *Recursos minerales de España*. CSIC, Madrid, pp 1085–1102
- Margui E, Hidalgo M, Queralt I (2005) Multielemental fast analysis of vegetation samples by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry: possibilities and drawbacks. *Spectrochimica Acta* 60:1363–1372
- Margui E, Queralt I, Hidalgo M (2009) Application of X-ray fluorescence spectrometry to determination and quantitation of metals in vegetal material. *Trends Anal Chem* 28(3):362–372
- Miller JR (1997) The role of fluvial geomorphic processes in the transport and storage of heavy metals from mine sites. *J Geochem Explor* 58:101–118
- Nogales R, Benítez E (2006) Absorption of zinc and lead by *Dittrichia viscosa* grown in a contaminated soil amended with olive-derived wastes. *Bull Environ Contam Toxicol* 76:538–544
- NRCS (Natural Resources Conservation Services) (2004) Soil survey laboratory methods manual. Version 4.0. Soil survey investigations report no 42, 735 pp. <http://soils.usda.gov/technical/lmm/>
- Nriagu J (1993) Legacy of mercury pollution. *Nature* 363:589
- Prieto G (1999) Geochemistry of heavy metals derived from gold-bearing sulphide minerals in the Marmato District (Colombia). *J Geochem Explor* 64:215–222
- Quartacci MF, Argilla A, Baker AJM, Navari-Izzo F (2005) Phytoextraction of metals from a multiply contaminated soil by Indian mustard. *Chemosphere* 59(9):1249–1255
- Queralt I, Kanazirski M, Gorova M (1996) Adularia-sericite type wallrock alteration at the María Josefa gold mine: an example of low sulfidation epithermal ore deposit, within the volcanic Rodalquilar Caldera (SE, Spain). *Geologica Acta* 30(4):91–100
- Rang MC, Schouten CJ (1989) Evidence for historical heavy metal pollution in floodplain soils: the Meuse. In: Petts GE, Moller H, Roux AL (eds) *Historical change of large alluvial rivers: Western Europe*. Wiley, Chichester, pp 127–142
- Real Decreto (1481/2001) de 27 de diciembre, por el que se regula la eliminación de residuos mediante depósito en vertedero (in Spanish)
- Rindby A (1989) Software for energy-dispersive X-ray fluorescence. *X-ray spectrometry* 18:113–118
- Robles-Arenas VM, Rodríguez R, García C, Manteca JI, Pascual L (2006) Sulphide-mining impacts in the physical environment: Sierra de Cartagena-La Unión (SE Spain) case study. *Env Geol* 51(1):47–64
- Rose AW, Cravotta CA III (1998) Geochemistry of coal mine drainage. In: Brady KBC, Smith MW, Schueck J (eds) *Drainage pollution prevention in Pennsylvania*. Pennsylvania Department of Environmental Protection, 5600-BK-DEP 2256 8/98, Harrisburg, pp 1.1–1.22
- Rudnick L, Gao S (2004) Composition of continental crust. In: Holland HD, Turekian KK (eds) *Treatise on geochemistry*. Elsevier Books, Pergamon, pp 1–64
- Swenen R, Van Keer I, De Vox W (1994) Heavy metal contamination in overbank sediments of the Geul river (East Belgium): its relation to former Pb–Zn mining activities. *Env Geol* 24:12–21

Vilar JB, Egea-Bruno PM (1990) La minería murciana contemporánea (1840–1930). Universidad de Murcia, Academia Alfonso X el Sabio. Excmo. Ayuntamiento de Cartagena, Caja Murcia (eds), Spain, 389 pp

Vilar JB, Egea PM, Fernández JC (1991) La minería murciana contemporánea (1930–1985). Instituto Tecnológico Geominero de España, Madrid





## **ANEXO 1**

### **TRABAJO 7**

#### **Autores y año de publicación**

Gonzalez-Fernandez, O., Queralt, I. Carvalho, M.L., Garcia, G. In press.

#### **Título:**

Lead, Zinc, Arsenic and Copper Pollution in the Alluvial Plain of a Mining Wadi: The Beal Case (Cartagena-La Union Mining District, SE Spain)

#### **Revista:**

Water, Air and Soil Pollution (Accepted, in press, DOI: 10.1007/s11270-011-0753-5)

**ISI impact factor:** 1.676 (2009) Q1 Water resources

#### **Justificación y objetivos:**

Se investigó la difusión y acumulo de metales (plomo, arsénico, zinc y cobre) en la llanura aluvial de la rambla de El Beal mediante sondeos de la zona saturada y muestras de suelo, así como la transferencia hacia las mismas especies vegetales que fueron investigadas en la zona de cabecera.

#### **Conclusiones:**

Los cuatro metales de terminados presentan unos valores de concentración muy por encima de los máximos establecidos por la legislación para residuos de afectación ambiental. Las especies vegetales estudiadas pueden tener un papel de relevancia en la restauración del medio, con recuperación alrededor de un 15% de Pb y Zn presente en el suelo.



# Lead, Zinc, Arsenic and Copper Pollution in the Alluvial Plain of a Mining Wadi: The Beal Case (Cartagena–La Union Mining District, SE Spain)

Oscar Gonzalez-Fernandez · Ignacio Queralt ·  
Maria Luisa Carvalho · Gregorio Garcia

Received: 30 July 2010 / Accepted: 14 January 2011  
© Springer Science+Business Media B.V. 2011

**Abstract** The distribution and mobility of heavy metals in the non-saturated zone of the alluvial plain of a wadi in the Cartagena–La Union mining district was investigated. The elemental chemistry of soils, in-depth sediments and different plant species (namely *Hirsfeldia incana*, *Ditrichia viscosa* and *Piptatherum miliaceum*) was carried out by using X-ray fluorescence and X-ray diffraction techniques. Potential mobility of metals was assessed by using lixiviation test runs (DIN 38414-S4). Concentrations detected in soils and sediments were higher than the acceptable limits reported in official regulations. Regarding metals mobility, values obtained for Pb, Zn and As exceed the limits established by European Union for

DIN 38414-S4 leachates. Whilst the obtained leaching percentages for Pb, Cu and As were not especially high (<2%), Zn exhibit a very high leaching potential (up to 60% of the total metal content), involving potential risk of pollution events.

**Keywords** Heavy metals · DIN38414-S4 · Cartagena–La Union · Wadi · *Hirsfeldia incana* · *Ditrichia viscosa* · *Piptatherum miliaceum*

## 1 Introduction

From ancient times, mining industry is a very important activity in human societies. Mining and smelting related to sulphide ore bodies exploitation causes a lot of environmental impacts due principally to the presence of large quantities of metals that can be mobilized into the environment during the exploitation period and after ceasing mining activities (Cappuyns et al. 2005; MacKenzie and Pulford 2002; Forstner 1989).

The mining and smelting industries have been an important economical activity at the European Union (EU) countries for many centuries. However, during last decades the exploitation of natural metal resources along the EU territory was practically stopped and many abandoned old mining areas can be found elsewhere. The present study was done in the Cartagena–La Union mining district (Murcia province, SE Spain). It extends to an area of approximately 100 km<sup>2</sup>, with a length of 20 km covering abrupt

---

O. Gonzalez-Fernandez (✉) · I. Queralt  
Laboratory of X-Ray Analytical Applications,  
Institute of Earth Sciences “Jaume Almera”, CSIC,  
Solé Sabarís s/n,  
08028 Barcelona, Spain  
e-mail: ogonzalez@ija.csic.es

M. L. Carvalho  
Centro de Física Atómica, Universidade de Lisboa,  
Av. Prof. Gama Pinto, 2,  
1649-003 Lisbon, Portugal

G. Garcia  
Área Edafología y Química Agrícola,  
Departamento de Ciencia y Tecnología Agraria,  
Universidad Politécnica de Cartagena,  
Paseo Alfonso XIII 48,  
30203 Cartagena, Spain

landscape near the Mediterranean coast. This mountainous area—Sierra de Cartagena—is placed E–W direction at the northern part of Western Mediterranean (Alboran Sea region). The climate at Sierra de Cartagena–La Union is typical semiarid Mediterranean, characterized by a yearly mean precipitation of approximately 300 mm, ranging 250 to 350 mm/year, distributed in some scarce intensive rainfall events (INM 2000). Weather conditions and the topography favour the presence of ephemeral water streams, called “wadis” (from old Arabian word, meaning water course). The presence of this dry riverbeds that can incorporate huge stream water flows in very short rainstorm and flooding events, controls the sedimentary transport to lowlands, including the dispersal of pollutants.

The Cartagena–La Union mining district (SE, Spain) is one of the oldest Spanish mining and smelting regions in Europe. Along the area, there are many Pb and Zn sulphide ore bodies, which were exploited since the Phoenician and Carthaginian periods. However, mining activities were discontinuous and for some historical periods, it was an intensive mineral extraction, whilst for others (sometimes, centuries), mining was completely stopped. During the Roman Empire, Pb production peaked to 45,000 tons/year during the II and I century BC (Moreno-Grau et al. 2002; Martín Camino 1996). Lately, between 1840 and 1930, the mining at Cartagena–La Union reaches its maximum exploitation levels. Finally, there was an important new exploitation period between 1953 and 1991 due to: (a) development of large open pits for mineral extraction and (b) the improvement of the hydrometallurgical techniques for metal recovery. The appearance of the flotation techniques for ore minerals concentration allowed to have a bigger recovering percentage and to maintain the mean productions of Pb and Zn during the nineteenth and twentieth centuries (Linares Martínez 2005).

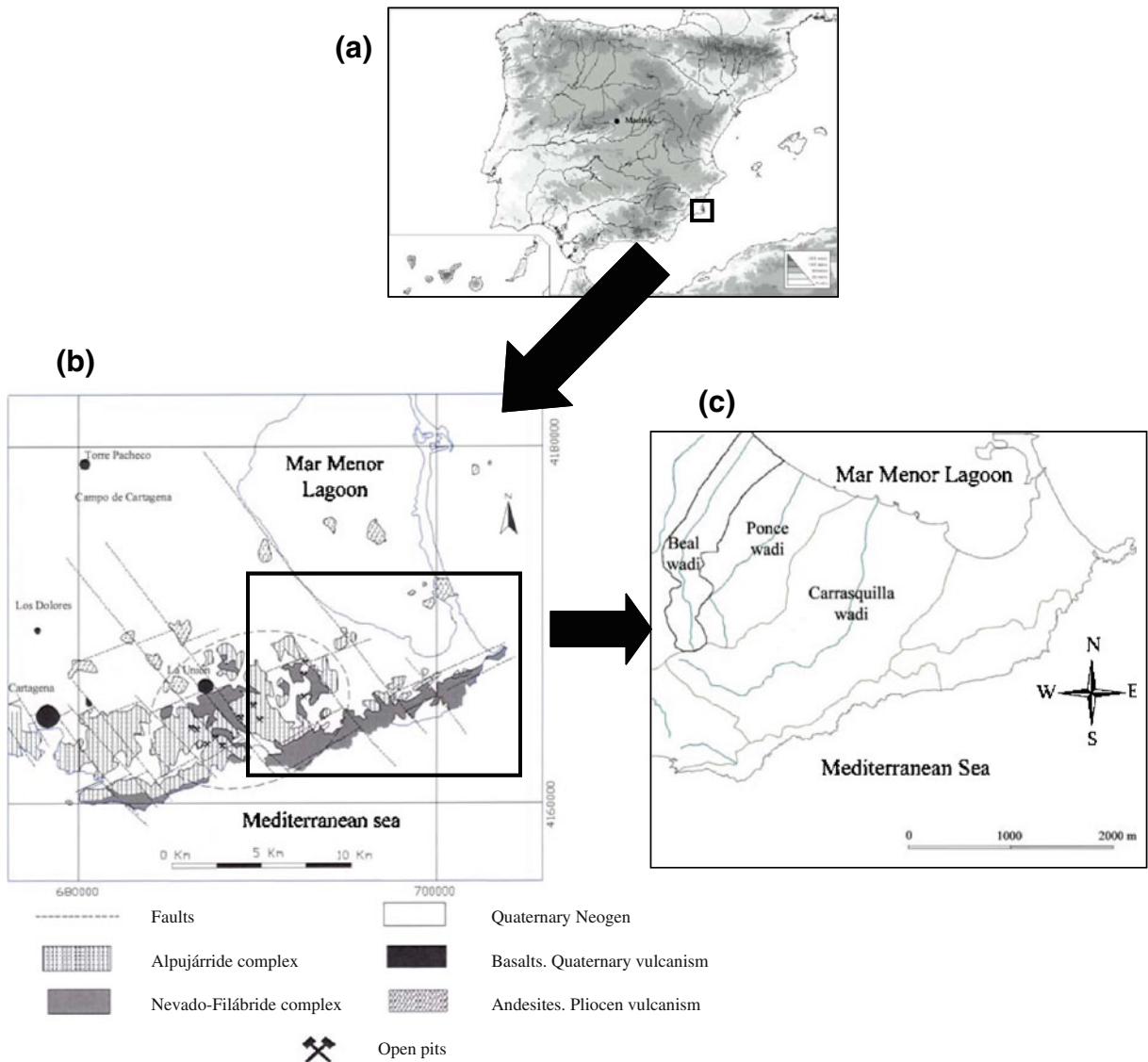
Despite the economical benefits of mineral exploitation, the historical mining also impact the surrounding environment due to the waste dumping, especially during the XX century due to the scale of mining facilities pit and the withdraw of large open pits, thus involving huge quantity of residues to be landfilled. Since the initial mineral exploitation, the wastes were directly thrown to the different wadis finally reaching the Mar Menor lagoon area (see Fig. 1). At the top

levels of the Cartagena–La Union Range, there are 12 large open mining pits and about 3,000 mining wells (García 2004) constructed during the latest exploitation periods.

The mining wastes originated at in the Cartagena–La Union mining district and its heavy metals content have been previously studied (Gonzalez-Fernandez et al. 2007) and the preliminary screening of the interaction with the different compartments of the environment (soil, water and vegetation) have also been investigated (Marguá et al. 2007; Robles-Arenas et al. 2006; Clemente et al. 2006; Marguá et al. 2004; Marques et al. 2003). Remarkable concentration of heavy metals were also determined in Mar Menor lagoon sediments as it has been noticed in previous studies (Simonneau 1973; Diaz del Rio 1993).

There are many studies about the screening and determination of heavy metal content in soils along mining and smelting zones (Bi et al. 2007; Yang et al. 2004; Faz et al. 2002) and also on the evaluation of leaching of metals from soils (Cappuyns et al. 2005; Ukonmaanaho et al. 2004) by using different extraction procedures (Cappuyns et al. 2007; US-EPA 1990; DIN 38414-S4 1984; Tessier et al. 1979). However, there are scarce studies (i.e. Graf et al. 1991; Taylor 2007) showing the in-depth evolution of the metal content along the vadose zone and the leaching and potential mobility of these pollutants.

Therefore, the main objective of the present work was to investigate the behaviour of metals from old mining activity, its depositions at the alluvial plain of a wadi river and also to underline the interaction of some heavy metals with the different environmental compartments. Several chemical and physical properties including soil pH, conductivity, particle size distribution, heavy metals concentrations, mineralogical composition and the availability of metals were determined both in the soil samples and also in deep levels of a sediment core extracted at the wadi lowlands. The heavy metal transfer to three vegetation species (*Piptatherum miliaceum*, *Ditrichia viscosa* and *Hirsfeldia incana*) which were previously studied for its ability to act as metal accumulators (García et al. 2004; Gisbert et al. 2006; Quartacci et al. 2005; Nogales and Benítez 2006) was also checked in this study. The data results were used for a preliminary hazard evaluation and inspection, based on the threshold levels established in regulatory legislation.



**Fig. 1** Location map of the study area: **a** General location map of the Cartagena–La Union mining district in Spain. **b** Geologic map of the region (modified from García 2004). **c** Location of the Beal wadi inside the mining district

## 2 Material and Methods

### 2.1 Sampling Site and Sample Collection

Three main wadi stream systems can be identified in the Cartagena–La Union mining district, namely Beal, Ponce and Carrasquilla (Fig. 1). For the present study, samples were collected at the sedimentation plain of the Beal wadi in November 2005. The sampling area is located at the lower part of the alluvial plain of the catchment (UTM coordinates 692200–692600; 4170300–4170600).

The Beal wadi is surrounded by many mine tailings and some abandoned mining open pits and also some mine works are located inside the Beal wadi watershed both in headwaters and lowlands. Therefore, we can expect noticeable heavy metals affection along over all the catchment especially at lowlands part that constitute the natural repository of the main chemical physicochemical features.

Three kinds of samples were collected: (a) vegetation (three samples of each considered plant), (b) rhizospheric soils and (c) one sediment drill core, including superficial and depth sediments. Samples of

each different plant species (*P. miliaceum*, *D. viscosa* and the brassicaceae *H. incana*) were collected and split between root and shoot parts to perform independent analyses. For each plant specimen, rhizospheric soil (upper 10 cm near surface) under plant samples was also collected. A continuous core of 130 cm was collected using an Eijkelkamp hand auger and divided into 21 discrete samples corresponding to different in-depth sedimentary levels. Samples were put in zip-block bags and were kept in a portable freezer at 4°C before reaching lab.

## 2.2 Analytical Methodology

Mineralogical composition of the different soils and sediments samples were determined by using an X-ray diffractometer Bruker D-5005 (Bruker/AXS GmbH, Germany) equipped with a Cu target tube and a Göbel mirror as monochromators. Diffractograms were recorded at 0.01° steps of 2 $\theta$  angle with an acquisition time of 6 s per step at 40 kV and 30 mA. Samples were analysed in the range 4–70°. The software EVA from Bruker AXS and the PDF2 database were employed for mineral phase identification. A semiquantitative approach of the mineralogical assemblage at different levels was estimated from the classical method of Chung (1974) based on the net integrated area of the main characteristic peak of each identified mineral. Samples for analysis were prepared by the usual powder method procedures (Buhrke et al. 1998)

The core samples were analysed using a wavelength dispersive X-ray fluorescence (WDXRF) spectrometer (Bruker S4 Explorer) equipped with a Rh anticathode X-ray tube of 1 KW (20–50 kV, 20–50 mA); This equipment allows the determination of a wide analytical range (from B to U) with a typical measuring time of 20–60 s per element. Analysis was made in a vacuum atmosphere allowing the detection of low Z elements. All the samples were analysed to obtain a whole spectrum for the identification of the elements in samples. Sample preparation was made by the procedures described in Marguí et al. 2009. Quantification was made by the software provided with the equipment (Spectra Plus/Bruker AXS) through empirical calibration of the system, by using a set of contaminated and uncontaminated soils' and sediments' certified reference materials.

The multi-elemental measurements of vegetation specimens and rhizospheric soils was carried out by

energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF) using an experimental set-up (CFAUL, Centre of Atomic Physics, University of Lisboa, Portugal). It consists on a tungsten X-ray tube (Philips X-ray generator, PW 1140/00/60 3 kV) with a changeable metal secondary target. The X-ray tube, the secondary target—for this experimental work molybdenum—and the sample are placed in a triaxial geometry (Gonzalez-Fernandez et al. 2007). This allows a decrease in the background, and a better peak/background ratio, thus enabling a good limit of detection for metal pollutants, especially for vegetation. The characteristic radiation emitted by the elements present in the sample is detected by a nitrogen-cooled Si(Li) detector with an effective energy resolution of 130 eV at 5.9 keV. Quantitative calculations were made through the fundamental parameters method (Rindby 1989).

The grain-size distribution of every soil sample was assessed by laser-diffraction experiments (MasterSizer-E, Malvern Instruments) for the finest fractions (<500  $\mu\text{m}$ ) and manual sieving for the coarser fractions. From these analyses, we obtain the particle mean size and the percentage of clay (diameter <2  $\mu\text{m}$ ), silt (2–63  $\mu\text{m}$ ) and sand (>63  $\mu\text{m}$ ) existing in samples.

The pH (pH meter WTW ph 330) and the conductivity (conductimeter CRISON 524) were measured following the NRCS methodology (NRCS 2004). DIN 38414-S4 test was used to evaluate the easily soluble and leachable metals following the standardized procedures (DIN 38414-S4 1984). The DIN tests consist in an procedure to determine the transfer of chemicals from a material to an aqueous media by mean of dispersal of a solid inside water and subsequent agitation for a fixed time. As mandatory, the pH and the conductivity of the extract were measured at 15 min and after 24 h of leaching. After the 24 h, the extract was filtered by a 0.45- $\mu\text{m}$  cellulose filter and the elemental analysis of the extract was carried out by an ICP-MS (Thermo X-Series2) and an ICP-AES (Liberty, RL sequential, Varian). This kind of batch studies, using one simple leaching test, has been proven useful to determine leachability of heavy metals around metal polluted places and to predict its environmental risk (Robles-Arenas et al. 2006; Fic and Isenbeck-Schröter 1989).

Plant specimens were washed with milli-Q water, subsequently air-dried and reduced to powder. Three

sub-samples of 0.250 g of each powdered plant were pressed into pellets of 2.0 cm in diameter without any chemical treatment. Each pellet was glued on a Mylar film and placed on a sample holder to be further analysed by EDXRF. To validate the precision and accuracy of the results three plant certified reference materials (GBW07603, GBW07604 and GBW07605) from the National Research Centre for Standards (NRCS, China) were checked. The results for the most relevant elements are shown in Table 1, with good agreements between certified values and the data obtained by EDXRF.

Soil samples for EDXRF analysis were prepared by oven drying at 60°C and sieved to pass a 63 µm sieve, according the metal-enrichment criteria of Forstner 1989. Five grammes of this fraction were homogenized in agate mortar and mixed with 0.4 g of Elvacite (methyl-methacrylate) to obtain a pressed pellet of 4 cm in diameter, to be analyzed by the same EDXRF instrumentation than vegetation samples.

To ascertain little bit more complex interrelationships among the different parameters obtained in the study a statistical analysis was undertaken. The initial dataset includes the most 28 significant variables including: (a) general properties (pH, conductivity and grain size), (b) mineralogical content, (c) total metal content and (d) DIN leaching values. Statistic analysis was carried out using the software package Statistica v.7.0.

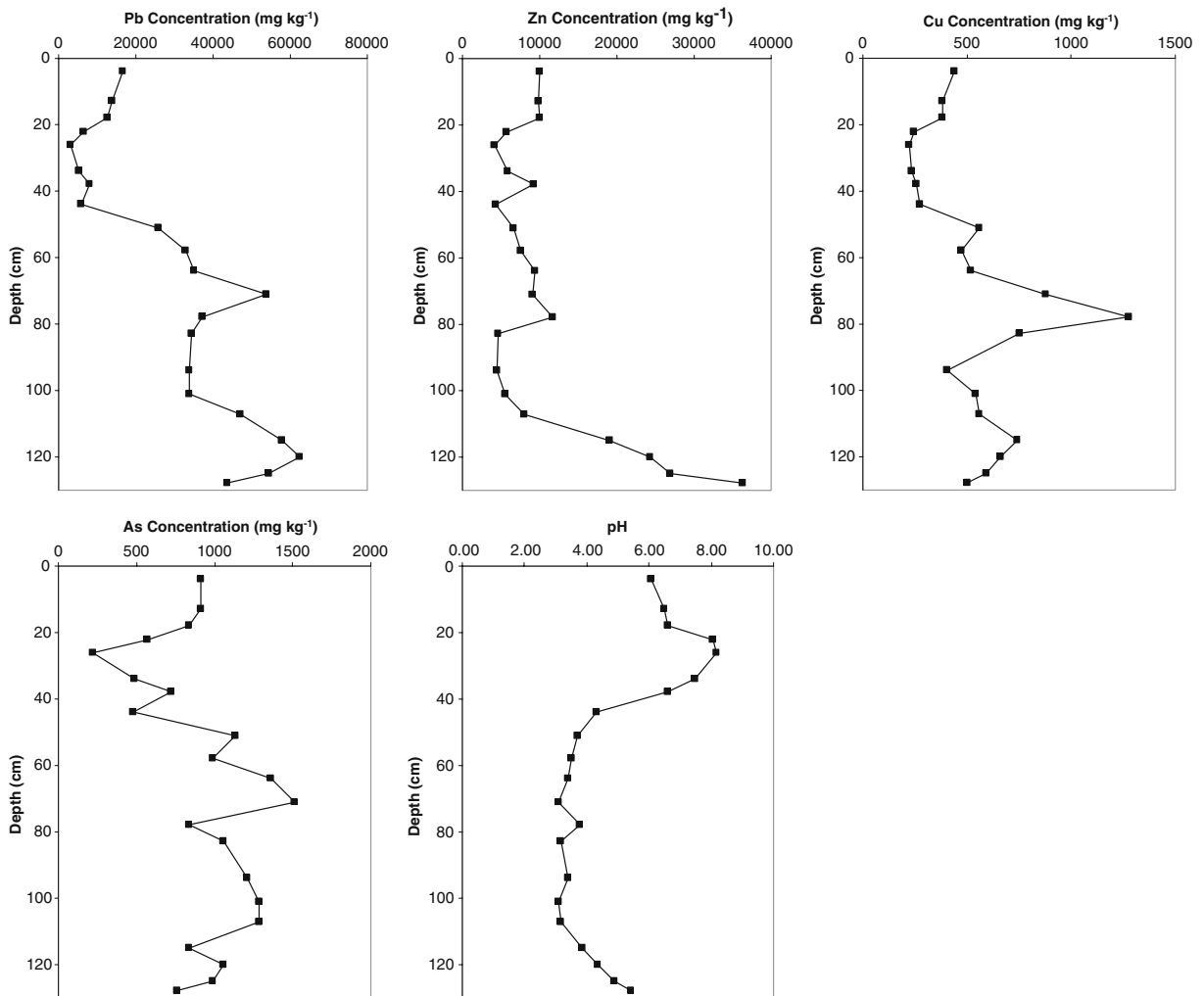
### 3 Results

#### 3.1 Core Sediments

From the WDXRF multi-element spectral data, we determined the concentrations of 23 elements at different levels of the core (namely Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, As, Rb, Sr, Zr, Sn, Sb and Pb). However, for detailed study of potential environmental risk, we only focus on the results for Pb, Zn, Cu and As which are the main interesting heavy metals at the Beal wadi area. The depth profiles of this heavy metals and the pH depth profile are shown on Fig. 2. The pH graph reveals that upper levels (0–40 cm in depth) have values near neutrality, whereas from 40 cm in depth, the pH values changes to acid values ranging between 3 and 4. On a wide sense, the distribution of Pb, Cu and As

**Table 1** Certified and determined values (mg kg<sup>-1</sup>) for GBW07603, GBW07604, GBW07605 CRMs (certified reference materials)

	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Sr	Pb	
GBW07603	EDXRF	8099 (s=157)	14904 (s=260)	82 (s=12)	61.4 (s=0.3)	914 (s=20)	1.4 (s=0.2)	7.2 (s=0.1)	51.7 (s=0.3)	233 (s=5)	50 (s=2)
	certified	9200±600	16,800±600	95±14	61±3	1,070±40	1.7±0.2	6.6±0.4	55±2	246±10	47±2
GBW07604	EDXRF	13983 (s=831)	18281 (s=1,180)	24 (s=6)	50 (s=6)	263 (s=2)	2.3 (s=0.3)	10.5 (s=0.3)	37 (s=1)	148 (s=8)	8.3 (s=0.5)
	certified	13,800±400	18,100±700	20.4±1.7	45±2	274±10	1.9±0.2	9.3±0.5	37±1	154±5	1.5±0.2
GBW07605	EDXRF	14741 (s=322)	3769 (s=129)	28 (s=5)	1222 (s=23)	247 (s=10)	5.2 (s=0.2)	20.1 (s=0.4)	28.1 (s=0.5)	16.0 (s=0.4)	12.5 (s=0.6)
	certified	16,600±600	4,300±200	24±3	1,240±40	264±10	4.6±0.3	17.3±1	26.3±0.9	15.2±0.5	4.4 ±0.2



**Fig. 2** Heavy metals content and pH along core depth profile

contents can be inversely related to the pH values, exhibiting highest concentrations of these elements in depth.

The total content of Pb ranges from 3,100 to 62,500  $\text{mg kg}^{-1}$ . The minimum level of Pb is observed at 18–22 cm in depth, increasing to deeper levels. The contents of Zn range between 3,000 and 38,500  $\text{mg kg}^{-1}$ , and the minimum level is found at the upper part of the core (18–22 cm). The maximum level of Zn is found in the deepest samples at 125–130 cm in depth. Arsenic shows an accumulation trend close to those reported for Pb as revealed in the plots, having a range of concentrations between 100 and 1,600  $\text{mg kg}^{-1}$ .

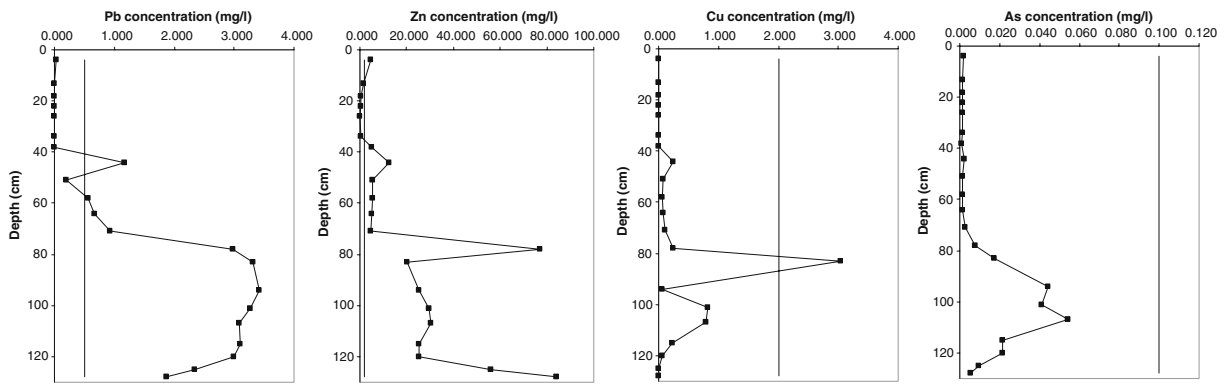
Cu contents exhibit a little bit different tendency from those revealed for As, Pb and Zn. It has content

values around 500  $\text{mg kg}^{-1}$  at the upper levels, but in the middle part of core, some bed layer reaches values higher than 1,000  $\text{mg kg}^{-1}$ . Cu contents decrease at deeper levels up to values close to those observed at the upper levels.

As we can expect, the content levels of heavy metals at Beal wadi sediments are higher than the classical reported average Earth Crust soils values. However, the results are extremely high, reaching unusual values two orders of magnitude greater than other reported in literature, even for some other mineralised areas.

The mobility of easily exchangeable metals has been investigated through the application of DIN38414-S4 test. Eighteen trace elements were determined in the resulting leachates (Sc, Ti, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As,





**Fig. 3** Leaching test (DIN38414-S4) results along depth profile. *Vertical lines* indicate the threshold value for hazardous waste classification

Se, Rb, Sr, Cd, Sn, Cs, Ba, Tl and Pb). The results of the leaching test runs for Pb, Zn, Cu and As at different depth levels are shown in Fig. 3. For all these metals, deeper levels exhibit higher content values in leachates than those found at shallow depth. This tendency is only altered at 40–50 cm depth where the content of Pb, Zn and Cu increase and also at 80 cm depth where Zn and Cu show another sudden increment. Extractability depends on each different metal. Pb leaching percentages vary between 0.01% and 1%, Cu values range between 0.1% and 4% and As ranges around 0.01% in all samples. On the other hand, Zn leaching percentages ranges between 0.1% and 60% of total Zn.

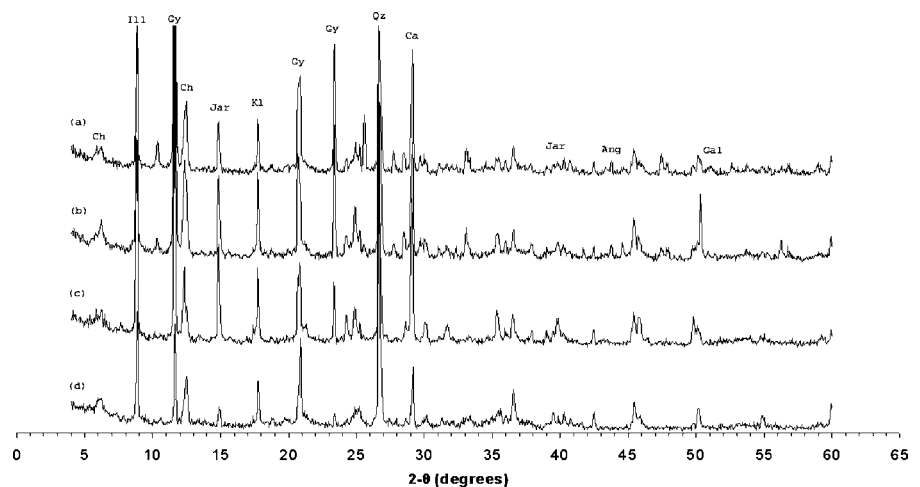
Typical X-ray diffraction spectra plots of samples can be observed in Fig. 4. The mineralogical composition of sediment levels is listed in Table 2. Several clay minerals (chlorite, illite and kaolinite),

quartz and gypsum are ubiquitous along the core. Two different carbonates (calcite and dolomite) and a sulphate (jarosite) are present at upper levels. At deepest levels, we observe lead sulphide (galena) and lead sulphate (anglesite) and a higher content of jarosite than found in shallow layers. Paragonite exhibits an irregular distribution along profile.

### 3.2 Heavy Metals Content in Vegetation and Rhizospheric Soils

Table 3 shows the contents of Cu, Zn and Pb both for rhizospheric soils (upper 10 cm near surface) and the results of the leaching DIN tests for these soils. The percentages of both soil-to-water and soil-to-plant transfers are calculated. The results are differentiated for each vegetation type, detail-

**Fig. 4** X-ray diffraction spectra plots for different core samples where mineralogical variations can be appreciated. **a** B20 (120–125 cm); **b** B19 (115–120 cm); **c** B12 (64–71 cm); **d** B1 (0–8 cm). (*Ang* anglesite, *Cal* calcite, *Chl* chlorite, *Dol* dolomite, *Gy* gypsum, *Jar* jarosite, *Kl* kaolinite, *Par* paragonite, *Qz* quartz)



**Table 2** Semiquantitative mineralogical composition of the different soil and sediment samples extracted from core profile

Sample	Depth (cm)	Paragonite	Chlorite	Illite	Kaolinite	Quartz	Galena	Jarosite	Anglesite	Gypsum	Calcite	Dolomite
B1	0–8	4	14	33	22	17		4		6		
B2	8–13	3	17	30	18	11		3		6	10	
B3	13–18		17	32	23	19		3		4		2
B4	18–22	4	13	32	28	12		3		2	5	
B5	22–26	7	17	16	27	22				1	10	
B6	26–34		17	20	31	20				4	5	3
B7	34–38	4	16	47	20	8				4		2
B8	38–44	5	18	40	16	10				3	3	3
B9	44–51	1	14	58	10	8		3	1	5		
B10	51–58		7	51	21	8		6		8		
B11	58–64		4	48	26	9		8	1	4		
B12	64–71	1	5	41	22	11		11		9		
B13	71–78	1	8	47	31	5	1	3	1	3		
B14	78–83		7	50	28	7	1	3	1	4		
B15	83–94		8	44	26	12	2	4	1	4		
B16	94–101	4	9	46	26	7	2	3	1	3		
B17	101–107	2	11	38	27	10	1	5	1	4		
B18	107–115	1	11	40	20	8	1	9	2	7		
B19	115–120		10	39	23	11	2	8	2	6		
B20	120–125		9	36	23	14		7	3	9		
B21	125–130		7	20	18	28		9	4	14		

Values are in %

ing the metal content in branches and roots. As we can easily observe, the uptake of the considered metals large differs among the three species considered for the work.

#### 4 Discussion and Conclusions

From the analytical results, we can infer unusual content of heavy metals such as Pb and Zn in the soils and sediments of the Beal wadi. The contents of these metals at the Beal wadi sediments clearly overpass many official regulations for both soil and sediment quality criteria found in Germany and the Netherlands. For instance, the German Soil Protection and Contaminated Soils Ordinance (Bundes-Bodenschutzgesetz 1998; Bundes-Bodenschutz and Altlastenverordnung 1999) establishes limiting values for metals according different uses of soils: Pb at residential areas  $400 \text{ mg kg}^{-1}$ , at parks and recreational facilities  $1,000$  and  $2,000 \text{ mg kg}^{-1}$  for land planned for industrial purposes.

Within the European context, the Dutch legislation establishes that soils having Pb content values surpassing  $600 \text{ mg kg}^{-1}$ , must be considered as very hazardous soils that must be amended. In the case of Beal wadi catchment, sediments and soils usually contain more than  $3,000 \text{ mg kg}^{-1}$  and often content values overpass  $20,000 \text{ mg kg}^{-1}$ , as some of the rhizospheric soils analyzed in the present work. This implies that according to Dutch legislation the Cartagena–La Union soils some actions for amendment of soils should be undertaken. Zn, Cu and As also often surpass the threshold values established in the regulatory laws existing in other European countries.

The application of leaching test procedures allow us to identify that leaching values for Pb, Zn and Cu clearly surpass the limit values indicated in European legislation (EC 1991, 1999) for hazardous wastes (see Fig. 3). As it is well known, one of the most important factors favouring mobility is the pH of soils and sediments. Decrease of sediment pH to deeper layers (as seen in Fig. 2) indicates a potential

**Table 3** Soil–plant and soil–water transfer

	<i>Hirsfeldia incana</i>		<i>Ditrichia viscosa</i>		<i>Piptatherum miliaceum</i>	
	Branch	Root	Branch	Root	Branch	Root
Cu soil	615	615	583	583	599	599
Cu plants	10	9	19	14	9	55
% plants transfer	1.58	1.40	3.30	2.44	1.53	9.12
Cu leachate	<ld	<ld	<ld	<ld	0.08	0.08
% Cu leachate	–	–	–	–	0.01	0.01
Zn soil	15,600	15,600	18,000	18,000	16,600	16,600
Zn plants	2,300	1,000	450	210	650	2,300
% plants transfer	14.74	6.41	2.50	1.17	3.92	13.86
Zn leachate	4.6	4.6	2.5	2.5	5.9	5.9
% Zn leachate	0.30	0.30	0.14	0.14	0.35	0.35
Pb soil	20,800	20,800	22,000	22,000	21,600	21,600
Pb plants	140	220	280	200	360	3,500
% plants transfer	0.66	1.07	1.28	0.92	1.66	16.32
Pb leachate	0.099	0.099	0.068	0.068	0.088	0.088
% Pb leachate	0.005	0.005	0.003	0.003	0.004	0.004

Values are in mg kg<sup>-1</sup> for soils and plants; mg·L<sup>-1</sup> for leachates

mobility to the underlying aquifer, thus implying a potential risk water resources quality.

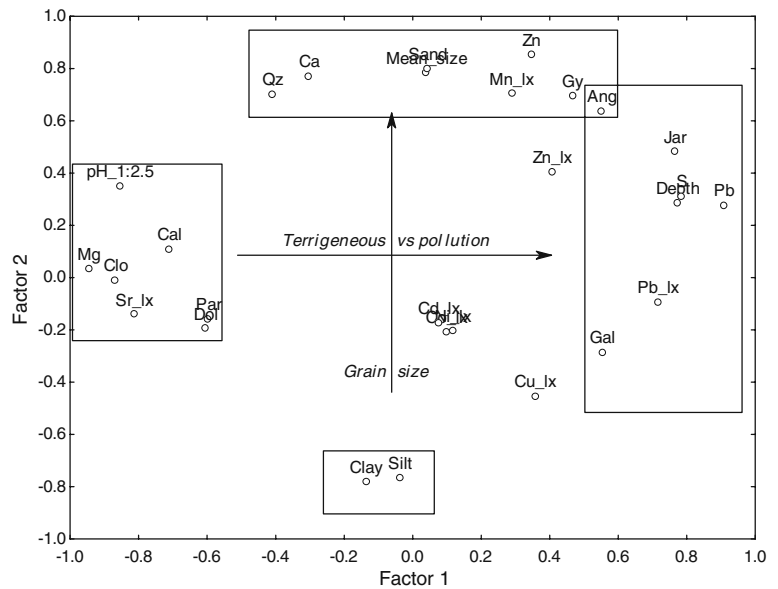
The potential harmful effects of metals at the vadose zone and also its mobility can be controlled by the mineral assemblages and the presence of vegetation in surface. Regarding mineral composition (Table 2) and Pb leaching at near-surface levels we can observe low leaching values up to 40 cm in depth. Despite the content of total Pb can reach values up to 15,000 mg kg<sup>-1</sup>, the leachates have very low concentrations of Pb. This low leachability at the upper part of the soil can be, at least, partially justified on basis of mineralogical composition. Whilst at upper sediment levels we can only found minerals on which Pb can be uptaken as sorbed element (clay minerals) or included in the crystalline network (jarosite), at deeper levels Pb exists as distinctive Pb minerals, such as lead sulphide (galena) or lead sulphate (anglesite), coexisting with other sorptive minerals. The presence of anglesite, having high solubility ( $K_{ps}=1.3\cdot 10^{-8}$ , Latimer 1952), explains the increase of one or two orders of magnitude in the Pb leaching content (also reported by Smith et al. 2000). Crystalline mineral phases containing Zn, Cu or As were not identified in the XRD spectra plots, meaning these elements potentially are adsorbed in the clay minerals or in the amorphous phases existing in soils and sediments.

Despite its consideration of moderate pollutant, and its usual elevated threshold values, Zn leaching percentages arrive to the 60% of the total Zn. This high solubility joined by a high total metal content implies a high environmental risk exceeding the limits for legislation based on DIN38414-S4 procedure.

Dealing with the role of vegetation in the retention and/or mobility of metals from rhizospheric soils to the studied species we can identify accumulation processes for all the three species considered in the present work. The results obtained for Cu in *H. incana* exhibit low values of uptake (9 mg kg<sup>-1</sup> in roots and 10 mg kg<sup>-1</sup> in branches). Notwithstanding the role of Zn as a growth factor in vegetation, the content values found for this specie at the Beal wadi (1,000 mg/kg for roots and 2,300 mg/kg for branches) can be considered as unusually high. Pb content in the same plant follow an inverse trend from those determined for Zn, exhibiting higher values in root.

*D. viscosa*, exhibit higher accumulation than *H. incana* for the three metals considered, indicating that *D. viscosa* acts as a very efficient metals accumulator. The other plant species we considered, *P. miliaceum*, exhibits the highest degree of accumulation of the studied metals being able to accumulate up to nearly 20% of the total content of Pb present on the rhizospheric soil. This ability of *P. miliaceum* to act as extremely efficient phytoaccumulator have been

**Fig. 5** Factor loadings plot obtained by Factor Analysis using 28 variables measured of the sediments. (*Ang* anglesite, *Cal* calcite, *Clo* chlorite, *Dol* dolomite, *Gy* gypsum, *Jar* jarosite, *lx* leachate, *Par* paragonite, *Qz* quartz)



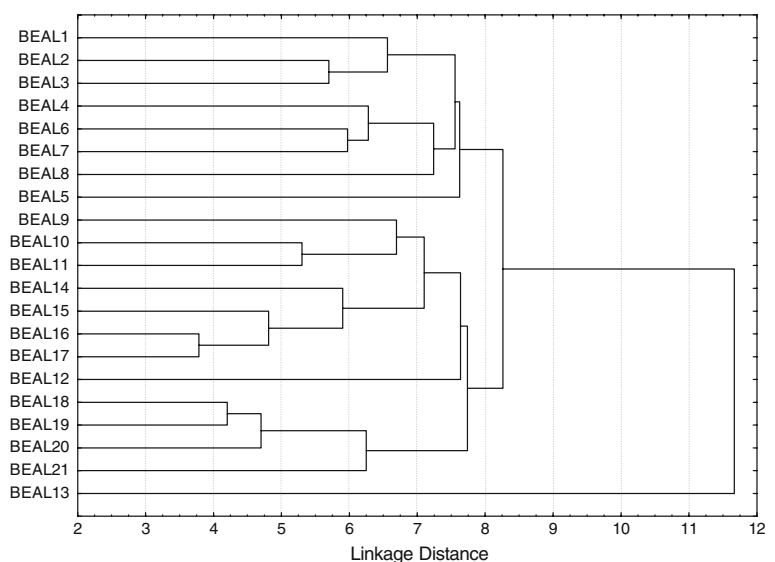
reported in previous studies (García et al. 2004) suggesting its potential use in remediation activities.

Statistical analysis was started with the review of the main parameters, such as mean, maximum, minimum, standard deviation and coefficient of variation (CV) of all the complete dataset obtained for all the samples. The CV is the simplest index of variability in soils allowing us to identify which parameters can assess the processes occurring in soils. Wilding and Drees (1983) examined a range of

pedological characteristics and place them into three arbitrary categories: least variable (CVs <15%), moderate (CVs 15–35%) and most variable (CVs >35%). Following this criterion, we only considered 28 of the 50 measured variables (those having the higher CV) to perform statistical analysis.

Factor analysis by means of principal components extraction method was applied to the selected variables. The objective of factor analysis is to simplify the study of complex data systems by identifying a

**Fig. 6** Cluster analysis of the different core samples



relatively small number of factors that can be used to represent relationships among groups of many inter-related discrete variables.

Statistical routine was performed following the criteria and methodological procedures previously detailed on Bakac 2004 and Hopke 1992. The methodological steps were: (a) standardization of data, (b) computation of a correlation matrix, (c) extraction of principal factors matrix, (d) rotation (Varimax) of the factor matrix.

After the Factor Analysis runs the first two factors found for the Beal wadi, sample parameters explain the 62% of the variability of the system, and the additional third factor implies an increment up to 78% of the explained variance.

In Fig. 5, the position of the different variables respect to the two main factors can be observed. Factor 1, which explains a 37% of the total variance, has positive loads for quartz, Ca, Zn, leaching of manganese, anglesite, sand (%) and mean size of particle while high negative loads of this factor for clay and silt can be observed. This factor describes the importance of the particle size to explain the variability of the system due to the opposite location in the axis between the assemblage of coarse grain minerals and elements associated to this grain size (as Zn due to the extraction process) and the silt and clay content..

Factor 2, explaining 25% of the total variance, has high positive loads for Pb, Zn, S, jarosite, anglesite and galena content and negative loads for pH, Mg, leaching of Sr and calcite, chlorite, paragonite and dolomite. This factor indicates the opposite behaviour from variables related to the lead mining pollution and its mineralogical constraints, against the elements/parameters coming from host-rocks weathering and erosion, including the important influence of pH in mobilization of metals.

Finally, a cluster analysis made with the inverted matrix was carried out in order to correlate different sediment layers according to its geochemical properties. The results can be observed in Fig. 6. Two main groups (shallow and depth layers) can be identified and also a third grouping constituted by only one sample (Beal 13) that represents the transition zone between surface levels and deep sediments.

From analytical results, it is possible to assess an unusual high content of Pb, Zn, Cu and As at the Beal wadi, even considering we are close to mining area,

which should be considered as a highly polluted area according to nowadays legislation criteria. Regarding leaching results, the high heavy metal leaching contents imply an important environmental risk surpassing the values established by the European legislation. The extent of the area potentially polluted with sediments coming from mining works make impossible to do an adequate amendment of soils to prevent increasing potential damage for the aquifers in the area. Therefore, a possible methodology to mitigate the environmental risk is the application of phytoremediation activities based on the use of native perennial species able to accumulate heavy metals. On such approach, it has been observed that *P. miliaceum* is promising efficient phytoaccumulation specie for Pb and Zn, being able to reach recovery levels of about 15% of the total metal content in soil.

**Acknowledgements** This study was financed by the Spanish National Research Programme (CGL2007-66861-C04). O. Gonzalez-Fernandez gratefully acknowledges a grant from the Spanish Ministry of Science and Education (Ref. BES2005-6810). J. A. Montiel is acknowledged for his kind language revision of the manuscript.

## References

- Bakac, M. (2004). R-mode factor analysis applied to the distribution of radionuclides in Turkey. *Radiation Physics and Chemistry*, 71, 781–782.
- BBodSchG (Bundes-Bodenschutzgesetz). (1998). Gesetz zum Schutz des Bodens in der Fassung der Bekanntmachung vom 17.03.1998. Bundesgesetzblatt I, pp. 502–510.
- BBodSchV (Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung). (1999). Gesetz zum Schutz des Bodens in der Fassung der Bekanntmachung vom 12.07.1999. Bundesgesetzblatt I, pp. 1554–1582.
- Bi, X., Feng, X., Yang, Y., Guangle, Q., Li, G., Li, F., et al. (2007). Environmental contamination of heavy metals from zinc smelting areas in Hezhang County, western Guizhou, China. *Environment International*, 32(7), 883–890.
- Buhrke, V. E., Jenkins, R., & Smith, D.-K. (1998). *A practical guide for the preparation of specimens for X-ray fluorescence and X-ray diffraction analysis* (p. 345). Hoboken: Wiley.
- Cappuyns, V., Swennen, R., & Niclaes, M. (2007). Application of the BCR sequential extraction scheme to dredged pond sediments contaminated by Pb-Zn mining: a combined geochemical and mineralogical approach. *Journal of Geochemical Exploration*, 93(2), 78–90.
- Cappuyns, V., Swennen, R., Vandamme, A., & Niclaes, M. (2005). Environmental impact of the former Pb-Zn mining and smelting in East Belgium. *Journal of Geochemical Exploration*, 88(1–3), 6–9.

- Chung, F. H. (1974). Quantitative interpretation of X-ray diffraction patterns of mixtures. I. Matrix-flushing method for quantitative multicomponent analysis. *Journal of Applied Crystallography*, 7, 519–525.
- Clemente, R., Escolar, A., & Pilar Bernal, M. (2006). Heavy metals fractionation and organic matter mineralisation in contaminated calcareous soil amended with organic materials. *Bioresource Technology*, 97(15), 1894–1901.
- Diaz del Rio, V. (1993). Estudio geoambiental del Mar Menor (in Spanish). Centro de publicaciones del Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación. 223 pp.
- DIN 38414-S4. (1984). Schlamm und Sedimente, Bestimmung der Eluierbarkeit mit Wasser. DIN Deutsches Institut für Normung, Berlin; 1984.
- EC. (1991). *Directive of European Parliament and of the Council 91/689/EC*. Brussels: EC.
- EC. (1999). *Directive of European Parliament and of the Council 1999/31/EC*. Brussels: EC.
- Environmental Protection Agency (EPA). (1990). *Toxicity Characterisation Leaching Procedure (TCLP), Final Rule 261, 55 FR* (pp. 11798–11877). Washington, DC: US Government Printing Office.
- Faz, A., Amaldos, R., Conesa, H.M., Garcia-Fernández, G. (2002). Soils affected by mining and industrial activities in Cartagena (SE Spain): classification problems. European Soil Bureau. Research report n° 7.
- Fic, M., & Isenbeck-Schröter, M. (1989). Batch studies for the investigation of the mobility of the heavy metals Cd, Cr, Cu and Zn. *Journal of Contaminant Hydrology*, 4, 69–78.
- Forstner, U. (1989). *Contaminated sediments: lectures on environmental aspects of particle-associated chemicals in aquatic systems* (p. 157). Springer: New York.
- García, C. (2004). "Impacto y riesgo ambiental de los residuos minero-metalúrgicos de la sierra minera de Cartagena-La Unión". Ph.D. Thesis. Universidad Politécnica de Cartagena. (in Spanish).
- García, G., Faz, A., & Cunha, M. (2004). Performance of *Piptatherum miliaceum* (Smilo grass) in edaphic Pb and Zn phytoremediation over a short growth period. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 54, 245–250.
- Gisbert, C., Clemente, R., Navarro-Aviñó, J., Baixauli, C., Giner, A., Serrano, R., et al. (2006). Tolerance and accumulation of heavy metals by Brassicaceae species grown in contaminated soils from Mediterranean regions of Spain. *Environmental and Experimental Botany*, 56, 19–27.
- Gonzalez-Fernandez, O., Queralt, I., Carvalho, M. L., & Garcia, G. (2007). Elemental analysis of mining wastes by energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF). *Nuclear Instruments and Methods on Physics Research B*, 262(1), 81–86.
- Graf, W. L., Clark, S. L., Kammerer, M. T., Lehman, T., Randall, K., & Schroeder, R. (1991). Geomorphology of heavy metals in the sediments of Queen Creek, Arizona, USA. *Catena*, 18(6), 567–582.
- Hopke, P. K. (1992). Factor and correlation of multi-variate environmental data. In C. N. Hewitt (Ed.), *Methods of environmental data analysis* (pp 139–180). Amsterdam: Elsevier.
- INM. (2000). National meteorology institute. Meteorological values database. Spanish Ministry of Environment. (<http://www.aemet.es>).
- Latimer, W. M. (1952). *Oxidation states of the elements and their potentials in aqueous solution* (p. 392). New Jersey: Prentice-Hall.
- Linares Martínez, F. (2005). Juegos de estrategia y consecuencias inintencionadas: un modelo con resultados perversos de la crisis de la minería de Cartagena-La Unión\*. *Papers Journal*, 75, 36–61.
- MacKenzie, A. B., & Pulford, I. D. (2002). Investigation of contaminant metal dispersal from a disused mine site at Tyndrum, Scotland, using concentration gradients and stable Pb isotope ratios. *Applied Geochemistry*, 17, 1093–1103.
- Marguí, E., Queralt, I., Carvalho, M. L., & Hidalgo, M. (2007). Assesment of metal availability to vegetation (*Betula pendula*) in Pb-Zn ore concentrate residues with different features. *Environmental Pollution*, 145(1), 179–184.
- Marguí, E., Queralt, I., & Van Grieken, R. (2009). *Sample preparation for X-ray fluorescence analysis: Encyclopedia of Analytical Chemistry*. Chichester: Wiley.
- Marguí, E., Salvadó, V., Queralt, I., & Hidalgo, M. (2004). Comparison of three stage sequential extraction and toxicity characteristic leaching tests to evaluate toxicity in mining wastes. *Analytica Chimica Acta*, 524, 151–159.
- Marques, A. F., Queralt, I., Carvalho, M. L., & Bordalo, M. (2003). Total reflection X-ray fluorescence and energy-dispersive X-ray fluorescence analysis of runoff water and vegetation from abandoned mining of Pb-Zn ores. *Spectrochimica acta Part B: Atomic spectroscopy*, 58(12), 2191–2198.
- Martín Camino, M. (1996). «Del final de la Edad de Bronce al Mundo Bizantino». En Tornel Cobacho, C. (coord.). *Manual de Historia de Cartagena*. Murcia: Universidad de Murcia. (in Spanish).
- Moreno-Grau, S., Cascales-Pujalte, J. A., Martínez-García, M. J., Angosto, J. M., Moreno, J., Bayo, J., et al. (2002). Relationships between levels of lead, cadmium, zinc and copper in soil in settleable particulate matter in Cartagena. *Water, Air, and Soil Pollution*, 137, 365–383.
- Nogales, R., & Benitez, E. (2006). Absorption of zinc and lead by *Dittrichia Viscosa* grown in a contaminated soil amended with olive-derived wastes. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 76, 538–544.
- NRCS (Natural Resources Conservation Services). (2004). Soil survey laboratory methods manual. Version 4.0. Soil survey investigations report N° 42. 735 pp. Accessed at: <http://soils.usda.gov/technical/lmm/>.
- Quartacci, M. F., Argilla, A., Baker, A. J. M., & Navarri-Izzo, F. (2005). Phytoextraction of metals from a multiply contaminated soil by Indian mustard. *Chemosphere*, 59 (9), 1249–1255.
- Rindby, A. (1989). Software for energy-dispersive X-ray fluorescence. *X-Ray Spectrometry*, 18, 113–118.
- Robles-Arenas, V. M., Rodriguez, R., García, C., Manteca, J. I., & Pascual, L. (2006). Sulphide-mining impacts in the physical environment: Sierra de Cartagena-La Unión (SE Spain) case study. *Environmental Geology*, 51(1), 47–64.
- Simonneau, J. (1973). Mar Menor. Evolution sedimentologique et geoquimique recent du remplissage. Ph.D. thesis, University Paul Sabatier, France, 172 pp.
- Smith, K. S., Desborough, G. A., Meeker, G. P., Sutley, S. J., Leinz, R. W., Anthony, M. W. (2000). Fine-grained

- anglesite as a source of leachable lead in polymetallic mine-waste material. In 2000 GSA Annual Meeting, Reno, Nevada
- Taylor, M. P. (2007). Distribution and storage of sediment-associated heavy metals downstream of the remediated Rum Jungle Mine on the East Branch of the Finnis River, Northern Territory, Australia. *Journal of Geochemical Exploration*, 92(1), 55–72.
- Tessier, A., Campbell, P. G. C., & Bisson, M. (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, 51, 844–851.
- Ukonmaanaho, L., Nieminen, T., Rausch, N., & Shotyk, W. (2004). Heavy metal and arsenic profiles in ombrogenous peat cores from four differently loaded areas in Finland. *Water, Air, and Soil Pollution*, 158, 277–294.
- Wilding, L. P., & Drees, L. R. (1983). Spatial variability and pedology. In *Pedogenesis and soil taxonomy: Concepts and interactions* (Vol. 1, pp. 83–113). Amsterdam, Netherlands: Oxford University Press.
- Yang, Q., Shu, W., Qiu, J., Wang, H., & Lan, C. (2004). Lead in paddy soils and rice plants and its potential health risk around Lechang lead/zinc mine, Guangdong, China. *Environment International*, 30, 883–889.





## **ANEXO 1**

### **TRABAJO 8**

#### **Autores y año de publicación:**

Gonzalez-Fernandez, O., Rivero, L., Queralt, I., Viladevall, M. In press

#### **Título:**

Distribution of Metals in Vadose Zone of the Alluvial Plain in a Mining Creek Inferred from Geochemical, Mineralogical and Geophysical Studies: The Beal Wadi Case (Cartagena-La Union Mining District, SE Spain).

#### **Revista:**

Water, Air and Soil Pollution (Accepted, in press, DOI: 10.1007/s11270-011-0768-y)

**ISI impact factor:** 1.676 (2009) Q1 Water resources

#### **Justificación y objetivos:**

El impacto de la actividad minera en los sedimentos de la llanura aluvial del cauce bajo de una rambla minera se evaluó por medio de la aplicación conjunta de técnicas analíticas de estado sólido (fluorescencia de rayos X, difracción de rayos X y tomografía eléctrica) para evaluar las características geoquímicas, composición mineralógica y propiedades eléctricas, así como estudiar las relaciones entre todas ellas.

#### **Conclusiones:**

A nivel de llanura aluvial, la distribución de metales está controlada de forma primaria por los procesos de deposición de los residuos mineros y por la disolución y la precipitación secundaria de sales formadas por la transformación de los residuos debido a cambios en las condiciones físico-químicas.

Los suelos y sedimentos presentan valores muy elevados para plomo y zinc en los niveles subsuperficiales, indicando una baja eficiencia en los procesos hidrometalúrgicos de recuperación de metales durante los períodos históricos de explotación. Los resultados geoquímicos evidenciaron que el espesor medio de sedimentos mineros en la llanura aluvial es de unos 160 cm. Los resultados de lixiviación muestran un alto potencial para la movilización de los metales en profundidad. Se demostró el papel prometedor de las técnicas geofísicas para delimitar la extensión de las capas sedimentarias subsuperficiales afectadas por contaminación minera.



# Distribution of Metals in Vadose Zone of the Alluvial Plain in a Mining Creek Inferred from Geochemical, Mineralogical and Geophysical Studies: The Beal Wadi Case (Cartagena–La Union Mining District, SE Spain)

Oscar Gonzalez-Fernandez · Luis Rivero ·  
Ignacio Queralt · Manuel Viladevall

Received: 6 August 2010 / Accepted: 1 February 2011  
© Springer Science+Business Media B.V. 2011

**Abstract** The assessment of metals dispersal in polluted mining areas is a very complex issue, usually needing data from several analytical techniques in a joint approach. The present work focuses on the impact of the mining activity on lowlands alluvial plain sediments from an ephemeral creek, their role as source or sink of pollution and the spatial distribution of metals within the zone. In-depth distribution of elements (As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, S, Ti and Zn) coming from mining activities was investigated by using X-ray fluorescence techniques and their mineralogical form using X-ray diffraction. A 2-D electrical resistance tomography field survey was carried out throughout at the creek bed to interpret the potential relationships between chemical, mineralogical and geophysical parameters. The application of leaching procedure (DIN 38414-S4 test) allows us to know the sediment's heavy metals hazard and their potential mobility when changing redox conditions. From the results it was found that redox

process of sulphur and the presence of carbonate influence the distribution of metals along the profile. In the present work, the precipitation of carbonates seems the most important process, especially for elements such as Zn and Mn. Secondary precipitation of sulphides enables the trapping of metals at sulphur-rich levels.

**Keywords** Cartagena–La Union · Electrical tomography · Mineralogy · X-ray fluorescence (XRF) · X-ray diffraction (XRD) · Geochemistry · Mining · Vadose zone

## 1 Introduction

Abandoned old metal mining zones contain large quantities of mineral processing wastes stored following non-environmentally safe practices for a long time. These wastes contain many pollutants that could be released to the environment through weathering and leaching processes, becoming an important source of environmental heavy metal pollution (Gonzalez-Fernandez et al. 2010a; Gonzalez-Fernandez et al. 2010b; Gonzalez-Fernandez et al. 2007; Margui 2006).

The vadose (non-saturated) zone of alluvial plain creeks acts as an important biogeochemical interface between groundwater and surface water and there has been little focus on its role in mobilising and/or attenuating metal pollutants (Bargar et al. 2009). On a

---

O. Gonzalez-Fernandez (✉) · I. Queralt  
Laboratory of X-Ray Analytical Applications,  
Institute of Earth Sciences “Jaume Almera”, CSIC,  
Sole Sabaris s/n,  
08028 Barcelona, Spain  
e-mail: ogonzalez@ija.csic.es

L. Rivero · M. Viladevall  
Geochemistry, Petrology and Geological Exploration  
Department, Faculty of Geology, University of Barcelona,  
Martí i Franques, s/n,  
08028 Barcelona, Spain

wide sense, vadose zone represents a mixing zone where highly oxidised surface waters meet groundwater's low dissolved oxygen concentrations. As a general rule, metals are more mobile under reducing conditions and less mobile under oxidising conditions (Younger and Robins 2002; Younger et al. 1993). The increase in dissolved oxygen coming from surface water stimulates the activity of microorganisms thus increasing the precipitation of iron and manganese as stable oxides. Other metals such as zinc, arsenic or copper are co-precipitated (or adsorbed) with the newly formed Fe and Mn oxides (Tebo et al. 2004).

The lack of detailed studies appears to be in large part due to the difficulty of measuring the volumes of water transferred across the zone (under different hydrological conditions) and the metal loads associated with these fluxes. The situation gets worse in the case of arid and semiarid regions with extremely irregular rain regimes such as the South Mediterranean region, where the study area of this work is placed.

The interpretation of electrical imaging has been widely discussed in the geophysical literature. Resistivity is overall determined by several factors such as lithology, salinity of the pore fluid, water content, solids composition (mineral and metal content), porosity, grain size distribution and temperature (Lowrie, 2007; Löwner et al. 2005; Berthold et al. 2004), becoming difficult to ascertain which one of the contributing parameters is the most relevant in different places and/or applications. As a result of the developments in multielectrode resistivity instrumentation and data acquisition technique, the electrical imaging has become a standard tool in near-surface geophysical surveys. Among other available geophysical methods, electrical and electromagnetic methods have been found remarkably suitable for environmental studies, due to the conductive nature of most contaminants (Soupios et al. 2007; Drahor et al. 2006; Atekwana et al. 2000).

Up to now, little work has been reported on the application of geophysical methods to investigate metal-mining polluted sites. Graupner et al. (2007) combined many different laboratory techniques (electron microscopy, X-ray diffraction, X-ray fluorescence, microbiological analysis, etc) and field geophysical studies around old mine waste landfills to: (a) locate waste, (b) delineate the waste boundaries and (c) provide a rough estimation of wastes depth.

Geophysical methods have been preliminarily employed at the Cartagena–La Union mining district only for the study of waste landfills (Martinez-Pagan 2006) or for the classical hydrological surveys of water table level determination. Some other previous studies along this area were focussed on the characterization of heavy metals content at the alluvial plain and the transfer of these metals both to vegetation and to the water media (Gonzalez-Fernandez, Queralt et al. 2010b; Jimenez-Carceles, et al. 2008; Alvarez-Rogel et al. 2007).

The present paper focuses on the distribution of metals at the vadose zone of the alluvial plain in a dry riverbed creek (namely wadi) in the mining district of Cartagena–La Union (Spain). The main objectives are: (a) the geochemical characterization of sediments and its environmental hazard, (b) the mineralogical assemblages and its role as source or sink of metals and (c) the relationships among mineralogical, geochemical and geophysical data.

## 2 Materials and Methods

### 2.1 Area of Study

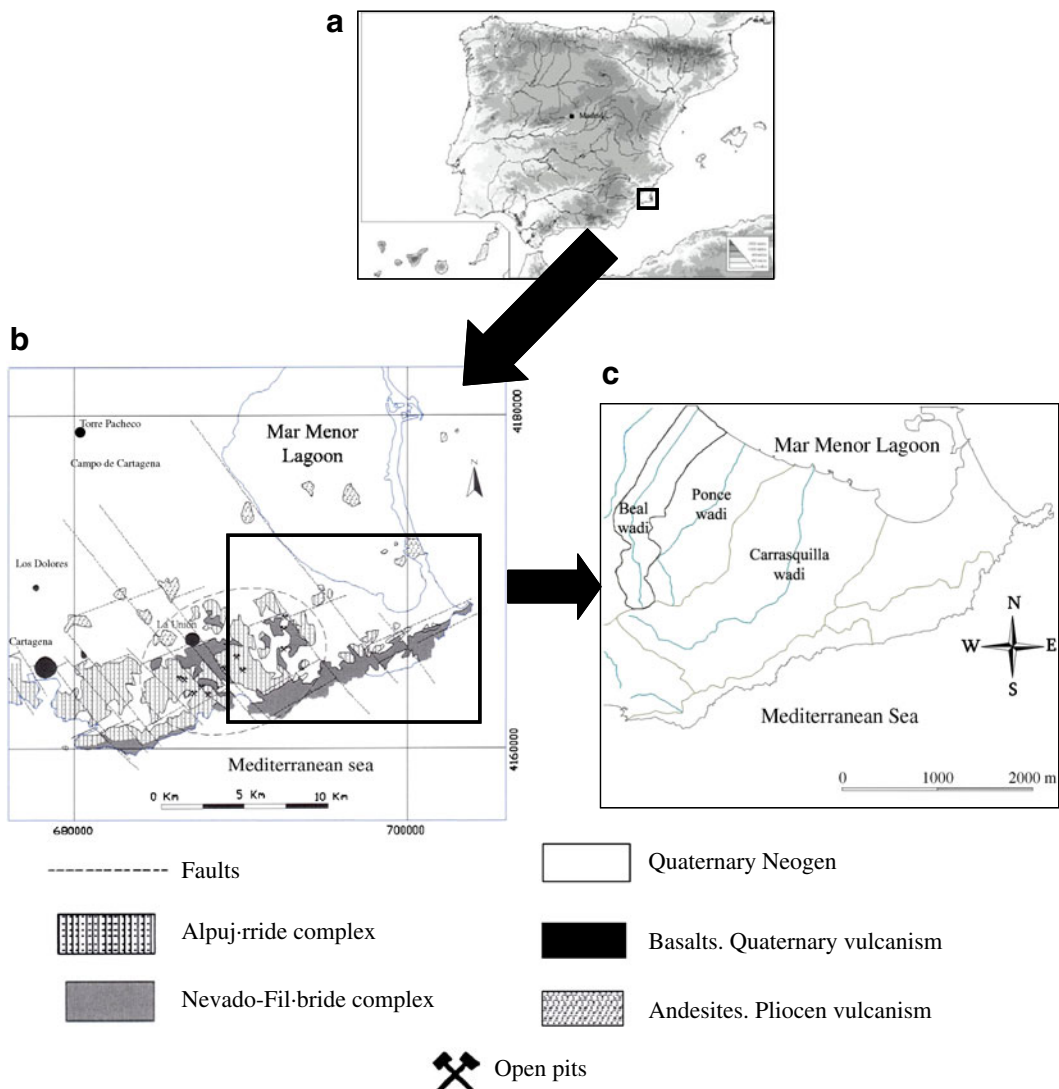
The study was carried out at the Cartagena–La Union mining district, south-eastern part of the Iberian Peninsula, Spain. It is an area of approximately 100 km<sup>2</sup>, with a length of about 20 km and a mean width of 5 km. The climate is typical semiarid Mediterranean, characterised by an annual mean rainfall around 300 mm, ranging 250 to 350 mm/year, distributed in a few intense events (INM 2000). This climate and the topography of the region cause the presence of wadis. The term “wadi” is applied for dry riverbeds getting water flows only during rain-storm episodes, which usually also flood the riparian zone.

The Cartagena–La Union mining district is one of the largest lead and zinc mineral deposits in Europe. The richness of Pb and Zn in the region made possible its exploitation since the Phoenician and Carthaginian periods. However, mining activity has been discontinuous, and whereas for some historical periods it was an intensive mineral extraction, for others mining was completely stopped. During the Roman Empire, Pb production peaked to 45,000 tons per year during the second

and first century BC (Moreno-Grau et al. 2002; Martin Camino 1996). Finally, there was an important new exploitation period between 1953 and 1991 due to development of large open pits facilities to maintain the mean productions of Pb and Zn during the nineteenth and twentieth centuries (Linares Martinez 2005). Nowadays, all the mining sites are completely abandoned and a lot of dump sites and mining waste landfills can be found all over the area, especially in the wadis catchments leading to Mar Menor lagoon (Fig. 1).

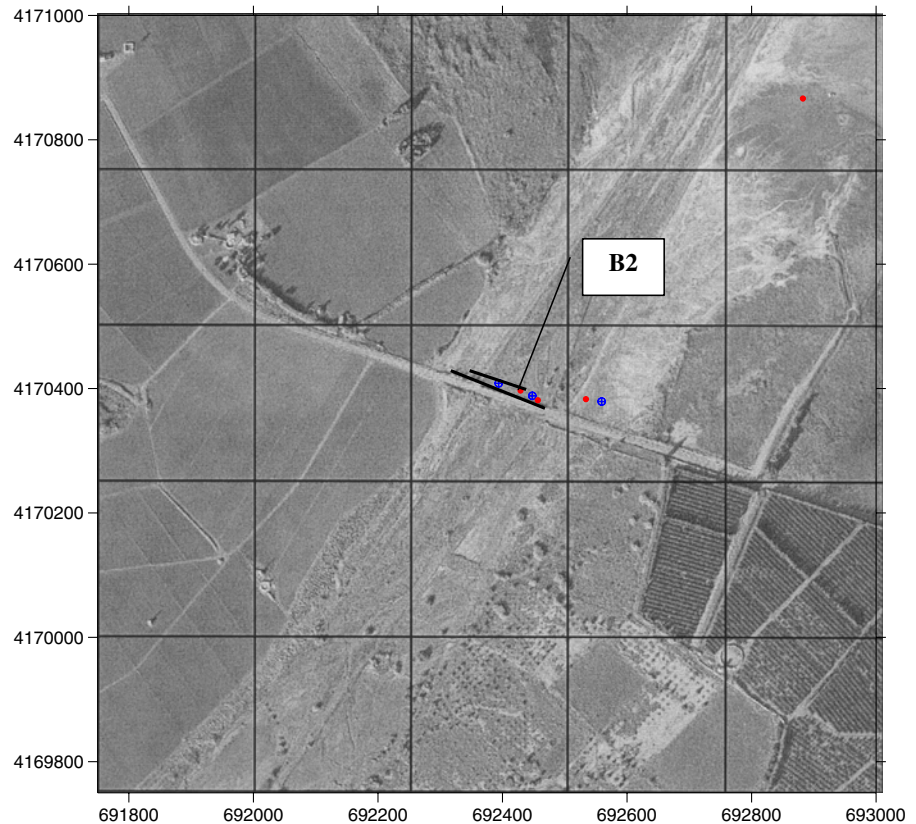
## 2.2 Sampling Points and Field Analysis

Soil samples were collected at the sedimentation plain of the Beal wadi (37°39'56" N 0°48'49" W; see Fig. 2, B2 point). The Beal wadi is surrounded by many mine tailings and also some open pits are found in the headwater zone (Garcia 2004). A continuous core of 220 cm was collected using an Eijkelkamp hand auger and divided into 34 discrete samples (B2-1 to B2-34) corresponding to different in-depth sedimentary levels. Samples were put in zip-block



**Fig. 1** Location map of the study area: **a** general location map of the Cartagena–La Union mining district in Spain. **b** Geologic map of the region (modified from Garcia (2004)). **c** Location of the Beal wadi inside the mining district

**Fig. 2** Location of the electrical tomography profiles in the Beal alluvial plain (black lines) and of the core of sediments analysed in this study (point labelled B2). The two axes are in UTM coordinates expressed in metres



bags and were kept in a portable freezer at 4°C before reaching lab. Field observations reveal the presence of different sample colours along the core samples. The sediments are brownish in colour up to 20 cm below surface, become orange-reddish up to 52 cm and from 52 to 78 cm the samples are brownish again. Under this zone, a wide blackish zone from 78 to 163 cm was observed and a brown-greyish zone is observed below this zone arriving to 190 cm. Samples from 190 cm to 210 are brown with big white particles and finally the deepest samples are again orange-reddish in colour.

Soil and sediments sampling collection and the electrical tomography profiles campaign was conducted in 2007. Electrical resistivity tomography (ERT) profiles were registered at the same core sampling zone near the Mar Menor Lagoon. Location of the ERT profiles can be observed in Fig. 2.

The equipment used for electrical tomography measurements in the field is a resistivimeter “Iris Data Res” (Iris Instruments, Orleans, France). The system was composed of two multicore cables, each having 24 take-outs, a manual switching unit and a

resistivity metre. Data acquisition was performed by a Werner-Schlumberger array using a 48-electrode configuration with variable electrode spacing (0.5 and 2 m were the distances used in our profiles). Two-dimensional electrical imaging surveys were performed along two profiles. The data were processed by using the software RES2DINV to create a resistivity model of the sub-surface based on iterative smoothness-constrained least squares (Geotomo soft 2006).

### 2.3 Laboratory Analysis

Soils and sediments were disaggregated and subsequently sieved by a 2-mm sieve. The soil/sediment pH was measured employing the potentiometric method by using a pH-metre WTW pH330. Conductivity was measured on soil–water mixtures by using a conductimeter CRISON 524. Both measurements were carried out following the NRCS procedures (NRCS 2004).

DIN leaching test (DIN 38414-S4 1984) was employed to evaluate the easily soluble and leachable

metals. Test runs were performed by mixing the <2,000  $\mu\text{m}$  fraction of the soils with Milli-Q water using a 1:10 ratio and further agitation at rotating device for 24 h. Conductivity and pH of the extract were measured at 15 min and 24 h of agitation. After the 24 h, the extract was filtered by a 0.45- $\mu\text{m}$  Millipore filters (HAWP0045 cellulose esters). The elemental analysis of the extract was carried out by an ICP-MS (Thermo X-Series2) and an ICP-AES (Liberty, RL sequential, Varian). Such kind of batch studies using simple leaching test has been widely used to evaluate the leaching of metals and its potential environmental risk in highly polluted soils and industrial wastes (Robles-Arenas et al. 2006; Fic and Isenbeck-Schröter 1989).

Soils and sediments were prepared for further solid-state analysis by oven-drying at 60°C and sieving to pass a 63- $\mu\text{m}$  sieve, because this fraction can be considered as representative of the overall heavy metals uptake (Fortsner 1989). This fraction also highly influences the heavy metals mobility on soils due to its large specific surface. X-ray solid-state instrumentation was used to investigate mineralogy and geochemistry. A selection of samples for X-ray diffraction analysis was made based on the metal elemental content as it was previously determined by X-ray fluorescence analysis and the study of sub-samples obtained after the magnetic concentration of sample B2-32 (F1 to F5). Mineralogical composition of the different soils and sediments samples were determined by using an X-ray diffractometer Bruker D-5005 (Bruker/AXS GmbH, Germany) equipped with a Cu target tube and a Göbel mirror as monochromators. Diffractograms were recorded at 0.01° steps of 2 $\theta$  angle with an acquisition time of 6 s per step at 40 kV and 30 mA. Samples were analysed in the range of 4–70°. The software EVA from Bruker AXS and the PDF2 database (ICDD, Pennsylvania, USA) were employed for mineral phase identification. Samples for analysis were prepared by the usual powder method procedures (Buhrke et al. 1998).

Due to the presence of amorphous material and the low percentage of metal-bearing minerals, we cannot easily identify metal-bearing species, even in the sedimentary levels with high metal content. Therefore, we used concentration procedures to obtain a better analytical signal for diffraction plots. Selective concentration experiments were carried out by using a Frantz Isodynamic concentrator (Svoboda 2004). This

separator consists of an electromagnet having two pole pieces with a long narrow air gap between them. The material is isolated due to the force of gravity and the magnetic field acting on a particle. Mineral particles are separated by its differential magnetic susceptibility. Experimental concentration procedures were applied to the core sample from 2.05 to 2.10 m in depth. Three different intensity currents were employed (0.15, 0.45 and 1 A) and four different fractions (referenced as F1 to F4) were obtained and lately analysed by X-ray diffraction. A previous separation of magnetite (referenced as F5) was made by employing a magnet, then obtaining another magnetic fraction of the same sample.

The core samples geochemistry were investigated by using a wavelength dispersive X-ray fluorescence (WDXRF) spectrometer (Bruker S4 Explorer) equipped with a Rh anticathode X-ray tube of 1 kW (20–50 kV, 20–50 mA). This equipment allows the determination of a wide analytical range (from B to U) with a typical measuring time of 20–60 s per element. Analysis was made in a vacuum atmosphere allowing the detection of low Z elements. All the samples were analysed to obtain a whole spectrum for the identification of the elements in samples. Sample preparation was made by performing the classical pressed powder-pellets using a mixture, 5 g of sample and 0.4 g of Elvacite (methyl-metacrylate, binding agent), following the procedures described in Margui et al 2009.

WDXRF spectral data was evaluated by the software provided with the equipment (Software Spectra Plus® 1998). Quantitative evaluation procedure was carried out by Fundamental Parameters (standardless method), owing to the lack of adequate certified reference materials having heavy metal concentrations at same levels of the mining sediments analysed in this study. The validity of standardless procedures by the Fundamental Parameters methodology has been pointed out by Rousseau (2001). Accuracy of the method was checked by the analysis of several international certified reference materials (Table 1) applying same conditions than those applied to samples.

Grain size analysis of sediment fractions of diameter <500  $\mu\text{m}$  was determined by laser diffraction experiments using a high-resolution Malvern Mastersizer/E analyser, with capacity to analyse samples with grain size ranging from 0.1 to

**Table 1** Determined and certified values of certified reference materials (SO1, SO2, SO3, SO4)

Al	Si		S		Ca		Mn		Fe		Pb		Zn		Cu			
	Cert.	Det.	Cert.	Det.	Cert.	Det.	Cert.	Det.	Cert.	Det.	Cert.	Det.	Cert.	Det.	Cert.	Det.		
SO1	93,800± 1,700	86,100± 1,500	257,200± 1,600	267,500± 1,700	103±10	96±10	18,000± 700	16,400± 800	890±30	880±30	60,000± 1,300	61,300± 1,200	21±4	15±4	146±5	132±5	61±3	59±4
SO2	80,700± 1,800	86,900± 1,600	249,900± 2,300	246,100± 2,200	326±15	405±15	19,600± 1,000	17,200± 1,100	720±20	620±50	55,600± 1,600	54,800± 1,500	21±4	22±4	124±5	136±5	7±1	7±2
SO3	30,600± 1,100	34,400± 1,200	158,600± 1,900	162,300± 1,800	132±15	160±20	146,300± 4,000	143,950± 3,000	520±20	510±30	15,100± 600	14,000± 700	14±3	11±4	52±3	59±4	17±1	21±2
SO4	54,600± 2,400	63,600± 2,000	319,700± 2,400	299,900± 2,200	500±20	535±20	11,100± 500	13,300± 600	600±20	630±20	23,700± 700	24,800± 700	16±3	12±3	94±3	107±6	22±1	26±2

All values are in milligrams per kilogram

*Cert.* are certified values, *Det.* are determined values ( $n=3$ )

600  $\mu\text{m}$ . The particle size composition is automatically calculated and classified into 32 size ranges, and an approximation to the specific surface area is given.

### 3 Results and Discussion

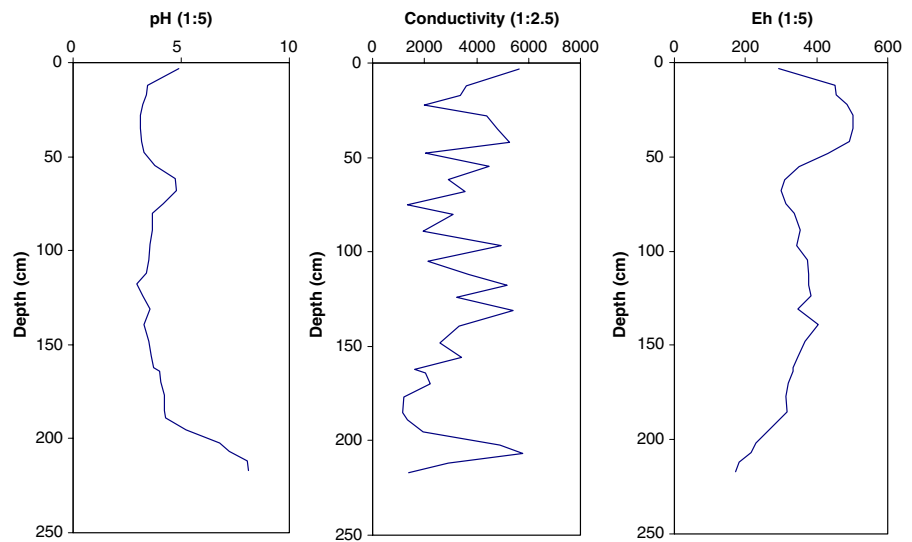
#### 3.1 In-Depth Changes of Physico-Chemical Properties

Sediments in the alluvial plain of the Beal are generated both by natural weathering and by anthropogenic activities related to the mining activity. Since the former mining activities up to the 1950s, mining wastes were disposed directly to the wadis resulting in high metal pollution levels (Marin-Guirao 2007; Garcia et al. 2007; Garcia et al. 2003; Linares Martínez 2005; Vilar, et al. 1991; Vilar and Egea-Bruno 1990). Therefore, the sedimentary record at the vadose zone reflects these dual sediments catchment input, lately modified by the mobilisation processes affecting the initial vertical distribution of pollutants. Mineral-bearing metals and dissolved metals are primarily transported and dispersed during flash rainstorm events characteristic of this semiarid zone. After each rainstorm event, infiltration and vertical metal mobility (efflorescences at the surface, re-deposition at the in-depth levels) dominates the pollution dispersal at the lowlands part of wadis.

Values of soil pH along the vertical profile are acidic ranging between 4 and 5 except for samples down to 200 cm where pH increases arriving to basic values (Fig. 3). As it was found in many other mining sites the pH is controlled by the presence of acidity-generating minerals such as pyrite and other iron minerals (Nordstrom and Alpers 1999). Regarding the distribution of pH values along the profile, some relationship between pH values and the colouring of sediments can be found. Low values of pH are found at depths from 20 to 58 cm, oscillating around pH=3. The blackish sediments at depths from 78 to 163 exhibit acidic values ranging around 3.5 and showing an in-depth increase up to pH=5 at 190 cm, where sediments change to greyish-brownish colourations. Below this depth sediment pH grow up reaching basic values. In-depth conductivity values exhibit an irregular distribution without any direct relationship with other observed features of sediments. It seems a logical consequence of the use of seawater for mineral



**Fig. 3** In-depth variation of physico-chemical characteristics (*pH*, *conductivity* and *Eh*) of the soil and sediments samples



concentration process, employed for a long time at the mining sites, due to the scarcity of freshwater for industrial uses all over the region.

Eh, in general, has large variations ranging from oxic conditions (+400 to +600 mV) at the upper levels of the core to near anaerobic soil conditions (values around +200 mV) at the deepest sampled sediments. Variability of pH and Eh are the key factor for the understanding of metal's speciation and mobility in soils, sediments or in water (Stumm and Morgan 1996; Alloway 1995) and the role of these parameters as metal scavengers in sediments from Cartagena–La Union mining district has been pointed out by Jimenez-Carceles et al. (2008).

### 3.2 Sediment Geochemistry

The main geochemical features of soil and sediment samples, and also some basic statistical parameters, are shown in Table 2. We can identify some large increases in metal content values probably as a result of different pollution events and also some broad metal-enriched levels caused from long-term mining pollution rather than atmospheric depositions contaminating the sediments of the river catchment area (Nguyen et al. 2009; Yang and Rose 2003).

One of the most relevant results is the content of iron, which can probably be the marker, at sedimentary registry level, of mining affected sediments along the alluvial plain. The content of iron, measured as total  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , ranges between 30% and 40% in the upper part of the vertical profile. Below 1.66 m in

depth the values of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  do not reach more than 14%. Same trend is reflected by sulphur contents that are two to three times higher in the upper levels than those found in the deepest part of profile. The overall agreement between the presence of iron and sulphur in the different sample levels can be attributed to the features of the mining wastes usually composed of iron oxides and pyrite ( $\text{FeS}_2$ ), typical gangue minerals in the ore bodies of the mining area. The usual low content value of sulphur in the deepest levels is altered by a pronounced increase at 200–210 cm in depth. This abrupt increase is also reported at these depths for zinc and manganese contents indicating some common process of accumulation. However, no distinctive joint mineral phases of sulphur, manganese and zinc were revealed in X-ray diffraction analyses. The overall manganese, cobalt, chromium and nickel data reveal a common trend with iron, having lowest content values when iron content decreases. The behaviour of titanium is inversely related with iron, seeming to be more related with the lithogenic background than for its presence in mining residues (Kempter et al. 1997).

From an environmental point of view, we can consider lead, zinc, arsenic and cadmium as the most relevant elements at Cartagena–La Union mining district. Lead and zinc were the main elements exploited at the district and then its presence is ubiquitous along all the mining area. The amounts of lead and zinc in the upper sediments of the core profile are at least two times higher than those found for deepest levels, thus revealing the bad efficiency of

**Table 2** Trace metal concentration (%) in sediment samples from Beal alluvial plain

Depth (cm)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	S	TiO <sub>2</sub>	Cr	Mn	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Co	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb	
B2-1	0–10	5.48	6.60	0.567	0.0122	0.516	33.2	0.0074	0.0032	0.0280	0.875	0.0809	0.0044	1.178
B2-2	10–15	4.97	7.26	0.438	0.0104	0.114	34.0	0.0066	0.0029	0.0173	0.326	0.0680	0.0038	0.651
B2-3	15–20	4.58	7.48	0.510	0.0100	0.079	36.7	0.0071	0.0018	0.0195	0.283	0.0894	0.0037	0.791
B2-4	20–25	3.71	4.59	0.306	0.0075	0.065	38.7	0.0066		0.0182	0.247	0.0824	0.0026	0.673
B2-5	25–32	4.34	5.11	0.319	0.0109	0.120	41.9	0.0088	0.0024	0.0257	0.384	0.1073	0.0032	1.032
B2-6	32–39	4.05	5.17	0.283	0.0103	0.115	41.3	0.0085	0.0015	0.0248	0.352	0.0890	0.0028	0.873
B2-7	39–45	4.77	4.52	0.331	0.0110	0.108	38.3	0.0084	0.0017	0.0200	0.372	0.0908		0.942
B2-8	45–52	5.52	4.80	0.328	0.0111	0.148	39.7	0.0085	0.0020	0.0233	0.490	0.0796	0.0017	0.796
B2-9	52–59	5.80	4.53	0.342	0.0097	0.232	34.3	0.0076	0.0027	0.0202	0.810	0.0845	0.0033	0.652
B2-10	59–65	5.92	4.26	0.332	0.0106	0.509	36.1	0.0087	0.0036	0.0195	1.314	0.0649	0.0134	0.761
B2-11	65–71	4.68	4.49	0.330	0.0094	0.503	38.5	0.0088	0.0031	0.0201	1.295	0.0839	0.0108	0.647
B2-12	71–78	5.46	3.69	0.687	0.0104	0.137	28.9	0.0057	0.0028	0.0225	0.722	0.0713	0.0078	0.869
B2-13	78–83	8.80	7.07	0.420	0.0156	0.117	26.1	0.0064	0.0021	0.0403	0.579	0.1021		2.964
B2-14	83–94	9.56	6.10	0.479	0.0157	0.131	21.9	0.0049	0.0028	0.0380	0.724	0.0738	0.0021	3.315
B2-15	94–101	7.15	7.72	0.546	0.0145	0.157	31.8	0.0073	0.0032	0.0439	0.949	0.1286	0.0031	3.428
B2-16	101–108	5.02	6.74	0.722	0.0134	0.143	36.3	0.0080	0.0024	0.0624	0.831	0.0812		3.478
B2-17	108–115	5.14	8.22	0.639	0.0142	0.152	40.8	0.0093	0.0033	0.0601	0.894	0.0994	0.0110	4.210
B2-18	115–121	11.79	5.69	0.432	0.0161	0.189	19.5	0.0049	0.0017	0.1114	1.463	0.0797	0.0039	3.103
B2-19	121–128	10.07	5.17	0.509	0.0161	0.186	31.4	0.0079	0.0023	0.0450	0.915	0.1030	0.0016	3.384
B2-20	128–135	11.62	5.50	0.569	0.0157	0.176	20.3	0.0051	0.0031	0.0441	1.497	0.0684	0.0253	2.865
B2-21	135–143	9.79	4.88	0.550	0.0160	0.157	29.6	0.0073	0.0028	0.0303	0.767	0.0929		3.414
B2-22	143–153	8.58	6.06	0.494	0.0162	0.140	30.9	0.0073	0.0025	0.0395	1.007	0.1100		4.323
B2-23	153–159	7.53	7.66	0.650	0.0163	0.116	31.3	0.0072	0.0034	0.0546	0.803	0.1159		5.465
B2-24	159–166 up <sup>a</sup>	10.57	5.83	0.448	0.0190	0.142	30.1	0.0076	0.0032	0.0471	0.838	0.1435	0.0019	4.710
B2-25	159–166 down <sup>a</sup>	8.13	2.30	0.722	0.0118	0.084	14.7	0.0031	0.0031	0.0150	0.291	0.0192	0.0019	1.111
B2-26	166–174	7.99	2.56	0.704	0.0114	0.080	14.7	0.0031	0.0034	0.0143	0.293	0.0186	0.0023	0.975
B2-27	174–180	7.91	2.44	0.703	0.0113	0.080	13.0	0.0027	0.0035	0.0128	0.263	0.0145	0.0026	0.817
B2-28	180–187	8.24	2.07	0.717	0.0117	0.080	12.7	0.0026	0.0039	0.0129	0.254	0.0123	0.0020	0.798
B2-29	187–190	8.49	2.13	0.694	0.0112	0.077	12.3	0.0026	0.0042	0.0109	0.247	0.0101	0.0024	0.649
B2-30	190–200	8.58	3.58	0.616	0.0119	0.202	12.1	0.0029	0.0049	0.0097	1.194	0.0124	0.0062	0.546
B2-31	200–205	8.07	8.74	0.430	0.0141	1.819	7.9	0.0034	0.0067	0.0096	9.773	0.0081	0.0276	0.331
B2-32	205–210	7.52	9.76	0.370	0.0140	3.696	8.8	0.0053	0.0069	0.0096	11.320	0.0091	0.0342	0.233
B2-33	210–214	7.12	2.51	0.506	0.0106	0.727	9.1	0.0026	0.0057	0.0061	0.603	0.0056	0.0070	0.158
B2-34	214–220	7.50	1.78	0.540	0.0110	0.564	9.8	0.0025	0.0053	0.0073	0.541	0.0085	0.0045	0.252
Average		7.19	5.21	0.507	0.0127	0.349	26.7	0.0061	0.0033	0.0289	1.280	0.0679	0.0070	1.776
Minimum		3.71	1.78	0.283	0.0075	0.065	7.9	0.0025	0.0015	0.0061	0.247	0.0056	0.0016	0.158
Maximum		11.79	9.76	0.722	0.0190	3.696	41.9	0.0093	0.0069	0.1114	11.320	0.1435	0.0342	5.465
Standard deviation		2.20	2.08	0.142	0.0027	0.673	11.4	0.0023	0.0013	0.0214	2.387	0.0403	0.0084	1.544
COV (%)		30.7	40.0	28.1	21.0	193.0	42.6	37.4	40.7	73.8	186.5	59.3	119.7	86.9

<sup>a</sup> Sample from 159–166 cm showed two very different levels. The upper part is blackish and the lower part brown-greyish. Therefore, these samples were splitted to be analysed

the mining processes used for mineral concentration and beneficiation of these elements.

Lead content in the studied sediments reach values over 5% with a mean average of 1.77%. From 75 to 165 cm in depth the Pb content values are more than four times higher than the content values at upper or deeper levels. These increases are probably caused by the more important mining periods at Cartagena–La Unión mining district (Manteca Martinez et al. 2005). During these periods (nineteenth century and twentieth century until 1957) wastes were directly thrown to the wadi. The Pb-enriched levels are due to the absence of secondary transport processes of Pb due to the low solubility of  $\text{PbSO}_4$ , the common mineral phase in the majority of these samples according to the Eh–pH conditions. Like Zn, samples of the deeper levels are present as carbonate.  $\text{PbCO}_3$  also as  $\text{PbSO}_4$ , having lower solubility product constants than Zn species ( $K_{\text{sp}}(\text{PbCO}_3)=7.4\cdot 10^{-14}$ ;  $K_{\text{sp}}(\text{PbSO}_4)=1.7\cdot 10^{-8}$ ) causing that leaching levels of Pb are extremely low in comparison with Zn levels.

These extremely high Pb values are in agreement with previous anomalies reported in sediments from the Mar Menor lagoon (Simonneau 1973), surface sediments at several creeks at Cartagena–La Union region (Robles-Arenas et al. 2006) or with data values for different soils and mining residues at the Cartagena Range (Garcia 2004). Arsenic also exhibit noticeable content values with a mean average of  $679 \text{ mg kg}^{-1}$  which is two orders of magnitude higher than the reported mean values for worldwide soils and sediments (Reimann and Caritat 1998).

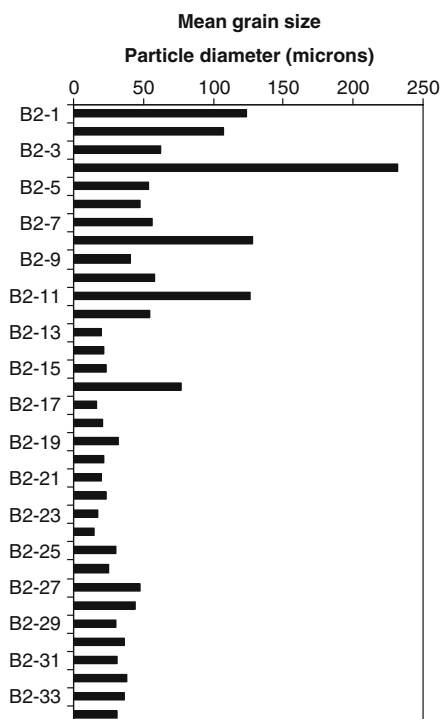
Cadmium exhibit a discontinuous presence along the vertical profile, and its highest content values are found in samples having the highest content values for zinc, revealing the association between these two elements both in the primary ore minerals (sphalerite) and also its joint behaviour during secondary remobilization processes. The association of Zn to Cd in sphalerite has been largely reported, and the capacity of sphalerite crystalline lattice to incorporate Cd is well known. Therefore, total metal content and the relationship between leaching features of Zn and Cd in soils and sediments—within sulphide mining zones—are commonly noticed (Rodriguez et al. 2009; O’Day et al. 1998; Carroll et al. 1998). Zn exhibits a huge increase in its content values for samples at depths of 200–210 cm. However, the results from leaching experiments show a moderate leaching behaviour at

these levels in comparison with upper levels having several times less Zn content values. The plot of these samples on an Eh–pH diagram (Brookins 1987) reveal an environment characterised by the precipitation of Zn as  $\text{ZnCO}_3$  or  $\text{ZnO}$ , both stable at the Eh–pH conditions at this depth.

A remarkable increase in the Mn content is observed in samples from 200–210 cm. The Eh–pH conditions do not indicate the precipitation of manganese in a non-soluble form. However, it has been formerly reported the precipitation of Mn in structures of carbonate minerals, especially in Zn carbonates, such as in this case (according to XRD data) seems to be the state of precipitation of Zn (Du Laing, et al. 2009; Guo et al. 1997).

### 3.3 Sediment Mineralogy

From the sediment grain size analyses we can observe heterogeneous textural classification along the profile, only based on the mean grain size (Fig. 4). Samples are constituted by a mix of sand, silt and clay size particles but the majority of samples belongs to silt-clay size. The size of sedimentary particles is relatively homogeneous at deepest levels (below



**Fig. 4** Mean grain size of the different soil samples

1 m in depth) but some exceptions can be found in upper levels that probably can be related to changes in the intensive exploitation of mine sites, delivering bigger particle sizes. The small grain size of these soils and sediments implies an elevated specific surface and subsequent cation exchange capacity related with sorption and desorption of heavy metals.

The mineralogical composition from the X-ray diffraction analyses (Table 3) exhibits some minerals that can be attributed to the primary mineralogy of host rocks and ore deposits and also some other minerals generated by secondary processes during sedimentary transport and deposition, or in burial processes (selective dissolution, pore salts precipitation, anaerobic microbial sulphides, etc). As main primary minerals we can find quartz, feldspars (anorthoclase and albite) and clay minerals (chlorite, kaolinite and illite). The presence of calcite at the upper levels can be related with the limestone (host rocks of mineralization) existing in the area. At deeper levels calcite disappears, probably due to the acidic conditions of pore fluids and only found again at deepest levels, on which pH is basic as previously discussed. Jarosites (plumbojarosite and hydronium jarosite) are widely found in the area—as alteration minerals in the ore veins—and probably have a primary sedimentary origin. Other sulphates such as gypsum and anglesite (lead sulphate) only can be attributed to secondary alteration processes of rich-calcium phases (calcite) existing at the host rocks or lead sulphide (galena) presence in the ore veins. Pyrite is found elsewhere as the main gangue mineral of the mineralization at the area. Other secondary carbonates such as lead carbonate (cerussite), zinc carbonate (smithsonite) or manganese carbonate (rhodocrosite) are only sporadically found. It is noticeable the presence of a mineral phase with intermediate crystalline d-spacings of smithsonite and rhodocrosite, which is found in the deepest levels with high levels of manganese and zinc, indicating the presence of precipitate of a polymetallic carbonate with various divalent cation substitutions.

Mobilisation of the different elements, especially metals, is regulated by the mineralogical assemblages. Contaminant metal-bearing minerals at the Beal alluvial plain, including pyrite, anglesite, hydronium jarosite and plumbojarosite and Fe oxides, generally have very low solubility products (Frau et al. 2009;

Drouet et al. 2004; Roussel et al. 2000; Baron and Palmer 1996). Some of these relatively insoluble minerals may become unstable against environmental changes. Jarosite may transform to Fe oxides or hydroxides by hydrolysis or simple dissolution and reprecipitation. Transformation of jarosite to ferric oxyhydroxide occurs above pH 5.89 (Baron and Palmer 1996). The release of  $\text{Fe}^{2+}$  is known and also its influence on the release of other metals.

Focusing on metal-bearing phases, we can identify as a main mineral phases pyrite, anglesite, cerussite, plumbojarosite, hydronium jarosite and smithsonite/rhodocrosite. These mineral species are not fully distributed in all samples and help us to explain the mobility of metals along the sediment profile in vadose zone. Despite a very high concentration of metals in samples from 200 to 210 cm in depth, the mineralogical XRD analyses do not reveal any metal-bearing mineral. The analysis of different fractions of these samples, obtained by the use of Frantz Isodynamic concentrator, allowed us to identify the precipitation of Zn- and Mn-like carbonate phases. The precipitation of these carbonates also could include other metals due to the slight differences of the crystalline space observed in the XRD spectra (Dold 1999). This precipitation helps to explain some questions previously suggested in the zone as the non-presence of certain metals in the alluvial aquifer (Robles-Arenas 2007).

### 3.4 Leaching Tests

The elemental leaching profiles are shown in Fig. 5. Contrasting results can be observed for different metals existing at the samples. Sulphur leaching exhibits remarkable variations along the profile with elevated values in samples from 45 to 153 cm reaching contents higher than 750 mg/L in the lixiviates. The lower S values (near 300 mg/L) are registered between 153 and 166 cm. Sulphur leaching is due to the formation of secondary sulphates and oxyhydroxysulphates, which can be adsorbed and precipitated in soil particles and also featured by its high solubility resulting in release of sulphur and metals into the environment (Prietzl et al. 2008; Hudson-Edwards et al. 1999).

Dealing with the main metals of the ore deposits around Beal wadi, zinc leaching content show values along the profile in the range of 10–300 mg/L except

**Table 3** Mineralogical composition of selected samples from the Beal alluvial plain

Depth (cm)	Quartz	Chlorite	Kaolinite	Plumbojarosite	Gypsum	Anorthoclase	Albite	Pyrite	Illite	Calcite	Hydronium jarosite	Anglesite	Cerussite	Smithsonite/ rhodocrosite	Magnetite
B2-1	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x					
B2-3	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	X				
B2-7	x	x			x	x	x	x	x	x					
B2-10	x	x	x		x	x	x	x	x						
B2-13	x	x	x	x	x	x	x	x	x		X				
B2-16	x	x	x	x	x	x	x	x	x		X				
B2-18	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x					
B2-20	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	X				
B2-21	x	x	x	x	x	x	x	x	x		X		x		
B2-23	x	x	x	x	x	x	x	x	x		X				
B2-24	x	x	x	x	x	x	x	x	x		X		x		
B2-25	x		x	x	x	x	x	x	x						
B2-25	x		x	x	x	x	x	x	x						
B2-28	x		x	x	x		x	x	x						
B2-30	x	x	x	x	x	x	x	x	x					x?	
B2-31	x	x	x	x	x	x	x	x	x					x?	
B2-32	x	x	x	x	x	x		x	x						
B2-33	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x					
B2-34	x		x	x	x	x									
B2-32															
F1	x		x		x				x	x					
F2	x		x		x				x	x					
F3	x		x		x				x	x					x
F4	x		x		x				x	x					x
F5	x		x		x				x	x					x

F samples are the results of preconcentration procedures applied to sample B2-32 by employing a Frantz Isodynamic concentrator

(?) indicates uncertainty in distinctive peaks determination

<sup>a</sup> Sample from 159–166 cm showed two very different levels. The upper part is blackish and the lower part brown-greyish. Therefore, samples were splitted to be analysed

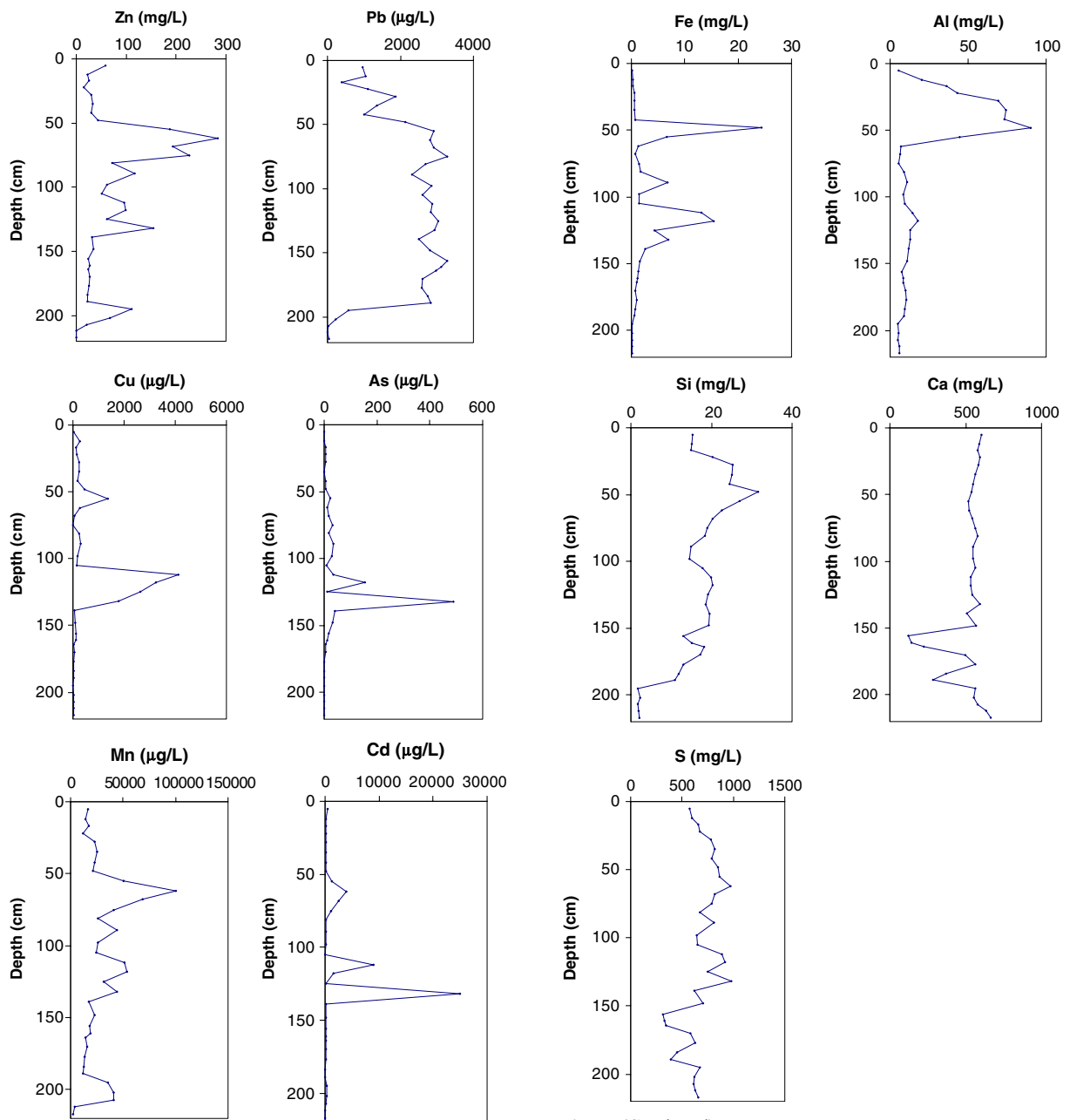


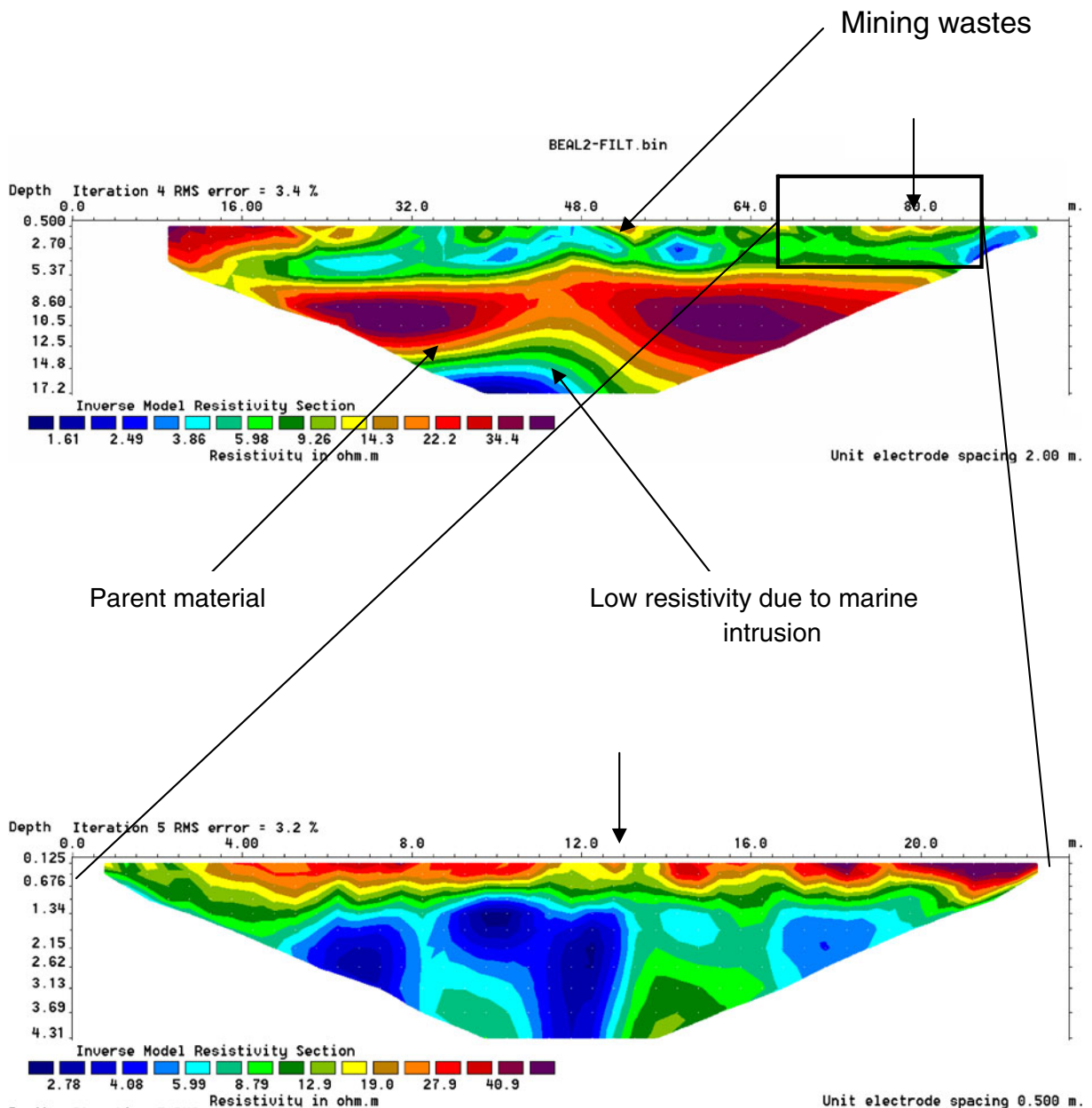
Fig. 5 (Continued)

Fig. 5 Depth profiles of DIN38414-S4 test results

on the deeper samples on which the leaching of Zn is lower. These leaching values of zinc exceed the threshold values established by WHO (2006), DIN test 38414-S4 (DIN 38414-S4 1984) and also the level of 0.005 mg/L established by the US-EPA for quality of drinking waters (U.S. EPA 2008). Lead leaching values are also noticeable but lower than those determined for Zn. From 52 to 200 cm in depth,

we can find a near constant value around 3.0 mg/L also largely over passing the water quality criteria for metals.

Other metals such as copper, arsenic, cadmium, manganese and iron also surpass the abovementioned leaching threshold values for water quality criteria for samples at different depth levels. Their distribution along the profile show irregular patterns that cannot



**Fig. 6** Electrical tomography imaging. The *upper profile* was obtained by employing an electrode distance of 2 m. *Lower profile* was registered placing electrodes at 0.5 m interval

always be easily explained. As a general trend, Cu, As and Cd show a nearly common pattern with marked increase in leaching between 100 and 150 cm in depth.

Manganese and iron exhibit some similarity in their leaching results exhibiting two main peaks, one around 50–60 cm and other near 120 cm in depth. Fe values exceed the values of 0.3 mg/L established by

DIN 38414-S4 to consider these soils and sediments as hazardous wastes.

Dealing with major elements, aluminium shows very large leaching values in the samples near the surface, up to 50 cm in depth. Below this depth, the Al leaching is markedly reduced. The elevated Al leaching values at the upper levels seems to be related

to the presence of soluble mineral phases existing in efflorescences and pore precipitates.

### 3.5 Electrical Tomography Profiles

The ERT profiles were investigated by the application of a routine inversion method to the apparent resistivity field data. The distribution of the calculated resistivity is displayed along profiles between surface and a variable depth (from 4.3 to 17.2 m, depending on the inter-electrode distance). Calculated resistivity ranges from 1.0 to 50.0  $\Omega/m$ . These values are very low; indicating the presence of very conductive materials.

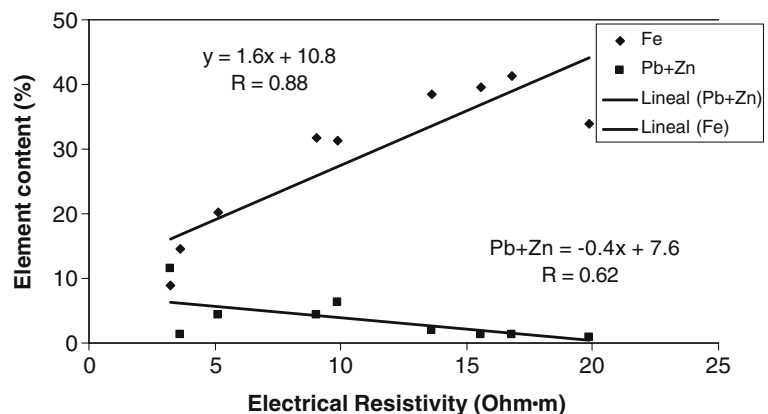
Figure 6 shows the results of electrical imaging at two different scales, arriving at different depths (17 m in the upper image and 4.3 m in the lower image). We can distinguish four distinct resistivity zones along the profiles. The first one is a thin layer (0 to 1.5 m in depth) observed at the top of the profile. This zone is not seen in the 2-m electrode-spacing profile but it can be seen in the high-resolution image obtained from the 0.5-m electrode-spacing profile. The second one is characterised by low resistivity features comprising sediments from 0.5 m to approximately 5.5 m. Below this layer there is another relatively high resistivity zone (keeping in mind that resistivity in the whole area is usually very low compared with common agricultural soils) from 5.5 m to approximately 14 m. Finally, there is another very low resistivity zone under the 14 m, which corresponds to water table level, with extremely low resistivity values due to salinity provoked by the marine intrusion coming from the Mar Menor lagoon.

The combined use of geochemical and mineralogical data provides local information at one point core profile sampling. To enlarge the information along the whole alluvial plain, we need to change the scale of observation by the use of other non-invasive technique, if we can observe some degree of correlation between geochemical/mineralogical properties and the signal of this technique. Electrical tomography has been scarcely employed on such approach (Metwaly et al. 2008; Pham et al. 2002) especially in alluvial plains of mining areas.

The relationships between electrical resistivity and the content of the main metals (Fe, Pb and Zn) in the sediments and soil of the Beal wadi are shown in Fig. 7. A direct linear correlation between Fe and electrical resistivity can be deduced from the plot. This relationship is not expected because in non-polluted areas the common figure is the inverse relationship between metals and electrical resistivity (Lowrie 2007). However, in the present study and keeping in mind the narrow range of low resistivity values along the Beal wadi, the direct relationship can be interpreted from the mineralogical form in which Fe is present. Fe in the alluvial plain exists mainly as jarosite or pyrite, which are two very insoluble forms and provide a bigger electrical resistivity to the soils and sediments.

Zn and Pb, which are the more important metals supplied to the catchment from the mining zone, show certain degree of inverse relationship between their whole contents and electrical resistivity. These results indicate that electrical tomography 2-D mapping, in addition to other influencing parameters, also reflects metal pollution existing at sub-surface levels.

**Fig. 7** Correlation between electrical resistivity and metal content values in samples from the core profile





## 4 Conclusions

An integrated methodology employing sediment geochemistry, mineralogical data and electrical tomography has been employed to assess the extent of the metal pollution at the vadose zone of the Beal wadi alluvial plain. At the alluvial plain scale, trace metal distribution is primarily controlled by mining wastes deposition processes and the secondary dissolution and precipitation of salts formed by the transformation of these due to changes in physico-chemical conditions.

Soils and sediments show very high values for lead and zinc at the sub-surface levels thus indicating the low efficiency of the hydrometallurgical processes for metal recovery during the historical periods of exploitation. The geochemical results evidence that the mean thickness of mining sediments layer in the alluvial plain is about 1.6 m. The results of leaching procedures reveal a high potential for mobilisation of metals through the in-depth levels.

However, the release and precipitation processes are redox-sensitive processes and the change of Eh to more reducing values lead to the precipitation of metals as carbonates. These processes that occur at the vadose zone promote retention of metals, thus protecting the in-depth aquifer from the pollution of metals. This last point also demonstrates that mineralogy plays a key role in these processes and that in this case there is not a direct relation between the metal content and the release of metals.

Finally, the promising role of geophysical tools to delimitate the extent of metal-affected sub-surface sedimentary layers, demonstrated by some degree of relationship between electrical tomography and the metal content of sediments, was shown.

**Acknowledgements** This research was made on the framework of the projects CGL2007-66861-C04-00 and CSD2006-00044 of the Spanish National Research Programme. O. Gonzalez-Fernandez gratefully acknowledges a grant from the Spanish Ministry of Science and Education (Ref. BES2005-6810). Rafael Bartrolí (ICP-OES), Merce Cabanas (ICP-MS) and Josep Elvira are acknowledged for its technical support. Suggestions and comments from two anonymous reviewers improved considerably the manuscript.

## References

- Alloway, B.J. (Ed.) (1995). Heavy metals in soils. 2nd Ed. Blackie Academic and Professional. 368 pp.
- Alvarez-Rogel, J., Jimenez-Carceles, F. J., Roca, M. J., & Ortiz, R. (2007). Changes in soils and vegetation in a Mediterranean coastal salt marsh impacted by human activities. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 73(3–4), 510–526.
- Atekwana, E. A., Sauck, W. A., & Werkema, D. D., Jr. (2000). Investigations of geoelectrical signatures at a hydrocarbon contaminated site. *Journal of Applied Geophysics*, 44, 167–180.
- Bargar, J. R., Fuller, C. C., Marcus, M. A., Brearley, A. J., Perez de la Rosa, M., Webb, S. M., et al. (2009). Structural characterization of terrestrial microbial Mn oxides from Pinal Creek, AZ. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(4), 889–910.
- Baron, D., & Palmer, C. D. (1996). Solubility of jarosite at 4–35°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(2), 185–195.
- Berthold, S., Bentley, L. R., & Hayashi, M. (2004). Integrated hydrogeological and geophysical study of depression focused groundwater recharge in the Canadian prairies. *Water Resources Research*, 40(6), W065051–W0650514.
- Brookins, D.G. (1987). Eh-pH diagrams for geochemistry. Springer. 176 pp.
- Buhrke, V. E., Jenkins, R., & Smith, D.-K. (1998). *A Practical Guide for the Preparation of Specimens for X-Ray Fluorescence and X-Ray Diffraction Analysis* (p. 345). New York: Wiley-VCH.
- Carroll, S. A., O'Day, P. A., & Piechowski, M. (1998). Rock-water interactions controlling zinc, cadmium and lead concentrations in surface waters and sediments, U.S. Tri-state Mining District. 2. Geochemical interpretation. *Environmental Science & Technology*, 32(7), 956–965.
- DIN 38414-S4. (1984). *Schlamm und Sedimente, Bestimmung der Eluierbarkeit mit Wasser*. Berlin: DIN Deutsches Institut für Normung.
- Dold, B. (1999). Mineralogical and geochemical changes of copper flotation tailings in relation to their original composition and climatic setting: Implications for acid mine drainage and element mobility. PhD Thesis. University of Geneva. 230 p.
- Drahor, M. G., Göktürkler, G., Berge, M. A., & Özgür Kurtulmus, T. (2006). Application of electrical resistivity tomography technique for investigation of landslides: A case from Turkey. *Environmental Geology*, 50, 147–155.
- Drouet, C., Pass, K. L., Baron, D., Draucker, S., & Navrotsky, A. (2004). Thermochemistry of jarosite-alunite and natrojarosite-natroalunite solid solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(10), 2197–2205.
- Du Laing, G., Rinklebe, J., Vandecasteele, B., Meers, E., & Tack, F. M. G. (2009). Trace metal behaviour in estuarine and riverine floodplain soils and sediments: A review. *Science of the Total Environment*, 407, 3972–3985.
- Fic, M., & Isenbeck-Schröter, M. (1989). Batch studies for the investigation of the mobility of the heavy metals Cd, Cr, Cu and Zn. *Journal of Contaminant Hydrology*, 4, 69–78.
- Fortsner, U. (1989). *Contaminated Sediments: Lectures on Environmental Aspects of Particle-Associated Chemicals in Aquatic Systems*. New York: Springer. 157 pp.
- Frau, F., Ardaù, C., & Fanfani, L. (2009). Environmental geochemistry and mineralogy of lead at the old mine area of Baccu Locci (south-east Sardinia, Italy). *Journal of Geochemical Exploration*, 100(2–3), 105–115.

- García, C. (2004). "Impacto y riesgo ambiental de los residuos minero-metalúrgicos de la sierra minera de Cartagena-La Unión". Ph D. Thesis. Universidad Politécnica de Cartagena (in Spanish).
- García, G., Faz, A., & Conesa, H. M. (2003). Selection of autochthonous plant species from SE Spain for soil lead phytoremediation purposes. *Water, Air, & Soil Pollution: Focus*, 3(3), 243–250.
- García, G., Manteca, J. I., & Peñas, J. M. (2007). Leaching and transport of Zn through soil profiles in a seasonal river of a mining area in SE Spain. *Global NEST Journal*, 9(3), 214–223.
- Geotomo soft. (2006). Res2dinv software, ver. 3.55.64, <http://www.geoelectrical.com>
- Graupner, T., Kassahun, A., Rammlmair, D., Meima, J. A., Kock, D., Furche, M., et al. (2007). Formation of sequences of cemented layers and harpans within sulphide-bearing mine tailings (mine district Freiberg, Germany). *Applied Geochemistry*, 22, 2486–2508.
- Gonzalez-Fernandez, O., Queralt, I., Carvalho, M. L., & Garcia, G. (2007). Elemental analysis of mining wastes by energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF). *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 262, 81–86.
- Gonzalez-Fernandez, O., Jurado-Roldan, A. and Queralt, I. (2010a) Geochemical and Mineralogical Features of Overbank and Stream Sediments of the Beal Wadi (Cartagena-La Unión Mining District, SE Spain): Relation to Former Lead-Zinc Mining Activities and Its Environmental Risk. *Water, Air and Soil Pollution*, (early view, doi: 10.1007/s11270-010-0458-1).
- Gonzalez-Fernandez, O., Queralt, I., Manteca, J.I., Garcia, G., Carvalho, M.L. (2010b) Distribution of metals in soils and plants around mineralized zones at Cartagena-La Unión mining district (SE, Spain). *Environmental Earth Sciences* (early view, doi: 10.1007/s12665-010-0796-8).
- Guo, T., De Laune, R. D., & Patrick, W. H., Jr. (1997). The influence of sediment redox chemistry on chemically active forms of arsenic, cadmium, chromium, and zinc in estuarine sediment. *Environment International*, 23(3), 305–316.
- Hudson-Edwards, K. A., Schell, C., Macklin, M. G. (1999). Mineralogy and geochemistry of alluvium contaminated by metal mining in the Rio Tino area, southwest Spain. *Applied Geochemistry*, 14, 1015–1030.
- INM, (2000). National Meteorology Institute. Meteorological values database. Spanish Ministry of Environment.
- Jimenez-Carceles, F. J., Alvarez-Rogel, J., & Conesa Alcaraz, H. M. (2008). Trace element concentrations in saltmarsh soils strongly affected by wastes from metal sulphide mining areas. *Water, Air, and Soil Pollution*, 188(1–4), 283–295.
- Kempton, H., Görres, M., & Frenzel, B. (1997). Ti and Pb concentrations in rainwater-fed bogs in Europe as indicators of past anthropogenic activities. *Water, Air, and Soil Pollution*, 100, 367–377.
- Linares Martínez, F. (2005). Juegos de estrategia y consecuencias intencionadas: un modelo con resultados perversos de la crisis de la minería de Cartagena-La Unión. *Papers Journal*, 75, 35–61.
- Löwner, M. O., Preston, N. J., & Dikau, R. (2005). Reconstruction of a colluvial body using geoelectrical resistivity. *Zeitschrift für Geomorphologie N.F.*, 49, 225–238.
- Lowrie, W. (2007). *Fundamentals of Geophysics* (p. 381). Cambridge: Cambridge University Press.
- Manteca Martínez, J.I., Perez de Perceval Verde, M.A., Lopez-Morell, M.A. (2005). La industria minera en Murcia durante la época contemporánea. Pp. 123–137. In: Antolinos Marin, J.A., Manteca Martínez J.I. (2005). Patrimonio Minero de la Región de Murcia. Bocamina. 170 pp. Gobierno de la Región de Murcia: Spain.
- Marin-Guirao, L. (2007). Aproximación ecotoxicológica a la contaminación por metales pesados en la laguna costera del Mar Menor. PhD Thesis. Universidad de Murcia. 190 pp. (In Spanish).
- Margui, E. 2006. Analytical methodologies based on X-ray fluorescence spectrometry (XRF) and inductively couple plasma spectroscopy (ICP) for the assessment of metal dispersal around mining environments. Ph.D. Thesis, Department of Chemistry, University of Girona (Spain). 274 pp.
- Margui, E., Queralt, I., & Van Grieken, R. (2009). X-ray fluorescence analysis, sample preparation for. In R. A. Meyers (Ed.), *Encyclopedia of Analytical Chemistry: Applications, Theory, and Instrumentation* (p. 20). New York: Wiley Interscience.
- Martín Camino, M. (1996). «Del final de la Edad de Bronce al Mundo Bizantino». In: Tornel Cobacho, C. (coord.). *Manual de Historia de Cartagena*. Murcia: Universidad de Murcia. (in Spanish).
- Martinez-Pagan, P. (2006). Aplicación de diferentes técnicas no destructivas de prospección geofísica a problemas relacionados con contaminación ambiental producida por diferentes actividades antrópicas en la región de Murcia. PhD Tesis. Technical University of Cartagena. 476 pp. (In Spanish)
- Metwaly, M., El-Qady, G., Matsushima, J., Szalai, S., Al-Arifi, N. S. N., & Taha, A. (2008). Contribution of 3-D electrical resistivity tomography for landmines detection. *Nonlinear Processes in Geophysics*, 15, 977–986.
- Moreno-Grau, S., Cascales-Pujalte, J. A., Martínez-García, M. J., Angosto, J. M., Moreno, J., Bayo, J., García-Sánchez, A., Moreno-Clavel, J. (2002). Relationships between levels of lead, cadmium, zinc and copper in soil in settleable particulate matter in Cartagena. *Water, Air and Soil Pollution*, 137, 365–383.
- Nguyen, H. L., Braun, M., Szalowski, I., Baeyens, W., Van Grieken, R., & Leermakers, M. (2009). Tracing the metal pollution history of the Tisza river through the analysis of a sediment depths profile. *Water, Air, and Soil Pollution*, 200, 119–132.
- Nordstrom, D.K., Alpers, C.N., (1999). Geochemistry of acid mine waters; in Plumlee G.S. and Logsdon, M.J. (eds) *The environmental geochemistry of mineral deposits, part A. Processes, techniques and health issues*. Society of Economic Geologists, reviews in economic geology, v. 6A, pp. 133–160.
- NRCS (Natural Resources Conservation Services) (2004). Soil Survey Laboratory Methods Manual. Version 4.0. Soil Survey Investigations report N° 42. 735 pp. <<http://soils.usda.gov/technical/lmm/>>.
- O'Day, P. A., Carroll, S. A., & Waychunas, G. A. (1998). Rock-water interactions controlling zinc, cadmium and lead concentrations in surface waters and sediments, U.S. Tri-State Mining. 1. Molecular identification using X-ray

- absorption spectroscopy. *Environmental Science & Technology*, 32(7), 943–955.
- Pham, V.N., Boyer, D., Le Mouél, J.L., Nguyen, T.K.T. (2002). Hydrogeological investigation in the Mekong Delta around Ho-Chi-Minh City (South Vietnam) by electric tomography. *C.R. Geoscience*, 334, 733–740.
- Prietzl, J., Thieme, J., Herre, A., Salomé, M., & Eichert, D. (2008). Differentiation between adsorbed and precipitated sulphate in soils and at micro-sites of soil aggregates by sulphur K-edge XANES. *European Journal of Soil Science*, 59, 730–743.
- Reimann, C., & Caritat, P. (1998). *Chemical Elements in the Environment: Factsheets for the Geochemist and Environmental Scientist* (p. 398). New York: Springer.
- Robles-Arenas, V.M. (2007). Caracterización hidrogeológica de la Sierra de Cartagena–La Unión (SE de la Península Ibérica). Impacto de la minería abandonada sobre el medio hídrico. PhD Tesis. Technical University of Catalonia. 146 pp.
- Robles-Arenas, V. M., Rodríguez, R., García, C., Manteca, J. I., & Pascual, L. (2006). Sulphide-mining impacts in the physical environment: Sierra de Cartagena–La Unión (SE Spain) case study. *Environmental Geology*, 51(1), 47–64.
- Rodríguez, L., Ruiz, E., Alonso-Azcarate, J., & Rincón, J. (2009). Heavy metal distribution and chemical speciation in tailings and soils around a Pb-Zn mine in Spain. *Journal of Environmental Management*, 90, 1106–1116.
- Rousseau, R. M. (2001). Detection limit and estimate of uncertainty of analytical XRF results. *Rigaku Journal*, 18(2), 33–47.
- Roussel, C., Neel, C., & Bril, H. (2000). Minerals controlling arsenic and lead solubility in an abandoned gold mine tailings. *The Science of the Total Environment*, 263, 209–219.
- Simonneau, J. (1973). Mar Menor. Evolution sedimentologique et geoquimique recent du remplissage. Ph.D. thesis, University Paul Sabatier, France, 172 pp.
- Soupios, P., Papadopoulos, N., Papadopoulos, I., Kouli, M., Vallianatos, F., Sarris, A., et al. (2007). Application of integrated methods in mapping waste disposal areas. *Environmental Geology*, 53, 661–675.
- SPECTRAplus software package, (1998). Bruker AXS, Oestliche Rheinbrueckenstr. 50, D-76187 Karlsruhe, Germany.
- Stumm, W., & Morgan, J. J. (1996). *Aquatic Chemistry Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters* (3rd ed., p. 1022). New York: Wiley.
- Svoboda, J. (2004). Review of magnetic separation equipment and techniques. In J. Svoboda (Ed.), *Magnetic Techniques for the Treatment of Materials*. New York: Springer. 642 pp.
- Tebo, B. M., Bargar, J. R., Clement, B. G., Dick, G. J., Murray, K. J., Parker, D., et al. (2004). Biogenic manganese oxides: Properties and mechanisms of formation. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 32, 287–328.
- U.S. EPA. (2008) Drinking water contaminants. Environmental Protection Agency (EPA): <http://www.epa.gov/safewater/contaminants/index.html#listmcl> (May, 2008)
- Vilar, J.B., Egea-Bruno, P.M. (1990). La minería murciana contemporánea (1840–1930). Universidad de Murcia, Academia Alfonso X el Sabio. Excmo. Ayuntamiento de Cartagena, Caja Murcia (Eds.), Spain, 389 pp.
- Vilar, J. B., Egea, P. M., & Fernandez, J. C. (1991). *La minería murciana contemporánea (1930–1985)*. Madrid: Instituto Tecnológico Geominero de España.
- WHO. (2006). Guidelines for drinking water quality. 3<sup>rd</sup> Edition.
- Yang, H. D., & Rose, N. L. (2003). Distribution of mercury in six lake sediment cores across the UK. *The Science of the Total Environment*, 304(1–3), 391–404.
- Younger, P. L., Mackay, R., & Connorton, B. J. (1993). Streambed sediment as a barrier to groundwater pollution: Insights from fieldwork and modelling in the River Thames Basin. *Water Environment Journal*, 7(6), 577–585.
- Younger, P. L., & Robins, N. S. (2002). *Mine Water Hydrogeology and Geochemistry* (p. 396). London: Geological society.



## **ANEXO 1**

### **TRABAJO 9**

#### **Autores y año de publicación:**

Marguí, E., Gonzalez-Fernandez, O., Hidalgo, M., Pardini, G., Queralt, I. 2011.

#### **Título:**

Aplicación de la técnica de espectrometría de fluorescencia de rayos-X en el estudio de la dispersión de metales en áreas mineras.

#### **Revista:**

Boletín Geológico y Minero, 122 (2): 273-286.

#### **Justificación y objetivos:**

Trabajo de recopilación/revisión de las actividades desarrolladas por el grupo de trabajo del ICTJA/CSIC y colaboradores. En el artículo se muestran diferentes aplicaciones de la técnica a varios casos de estudio: 1) Análisis de residuos mineros, suelos y sedimentos; 2) análisis de muestras vegetales (estudios de fitorremediación); 3) análisis de muestras líquidas relacionadas con actividades mineras.

#### **Conclusiones:**

Los resultados obtenidos en los diferentes estudios que se revisan en el artículo demuestran las ventajas en el uso de diferentes metodologías diseñadas para el análisis ambiental en torno a zonas de minería abandonada.



# Aplicación de la técnica de espectrometría de fluorescencia de rayos-X en el estudio de la dispersión de metales en áreas mineras

E. Marguí<sup>(1)</sup>, O. González-Fernández<sup>(2)</sup>, M. Hidalgo<sup>(1)</sup>, G. Pardini<sup>(3)</sup> e I. Queralt<sup>(2)</sup>

(1) Departamento de Química, Universidad de Girona. Campus Montilivi, 17071 Girona.  
eva.margui@udg.edu, manuela.hidalgo@udg.edu

(2) Laboratorio de Aplicaciones Analíticas con Rayos-X. Instituto de Ciencias de la Tierra "Jaume Almera".  
CSIC. Solé Sabarís s/n.08028 Barcelona.  
ogonzalez@ija.csic.es, iqueralt@ija.csic.es

(3) Unidad de Ciencia del Suelo. Departamento de Ingeniería Química, Agricultura y Tecnología de los Alimentos.  
Universidad de Girona. Avda. Luis Santaló s/n, 17003 Girona, Spain  
giovanni.pardini@udg.edu

## RESUMEN

Uno de los factores críticos para el éxito de la caracterización, eliminación y recuperación de zonas contaminadas por metales debido a actividades mineras es la respuesta rápida y adecuada en el análisis de las muestras relacionadas con este tipo de estudios. El análisis rápido, simultáneo y multielemental se puede realizar utilizando la espectrometría de fluorescencia de rayos-X, que es una técnica versátil, de análisis no destructivo y de uso común para la determinación de elementos mayoritarios y minoritarios en muestras ambientales. Una ventaja adicional de esta técnica es la posibilidad de realizar el análisis directamente en las muestras sólidas, lo cual es muy conveniente cuando se trata de muestras ambientales difíciles de disolver tales como suelos, sedimentos y residuos mineros. Por otra parte, en los últimos años, el desarrollo de equipos con procesadores de señales digitales con la combinación de mejores diseños de excitación-detección ha promovido la mejora de la sensibilidad instrumental de los equipos que ha permitido la determinación de algunos contaminantes importantes como el Cd y el Pb a niveles traza. En la presente contribución y en base a la experiencia propia de los autores, se presentan algunas aplicaciones interesantes de metodologías analíticas, centradas en el uso de la espectrometría de fluorescencia de rayos-X, para la determinación elemental en diferentes tipos de muestras ambientales relacionadas con el estudio de la dispersión de metales en zonas mineras abandonadas: (A) análisis de residuos, suelos y sedimentos, (B) análisis de muestras vegetales utilizadas como bioindicadores o en estudios de fitorremediación y (C) análisis de muestras acuosas relacionadas con actividades mineras.

Palabras clave: espectrometría de fluorescencia de rayos-X, fitorremediación, geoquímica, minería, suelo

## ***X-ray fluorescence spectrometry used to assess the dispersion of metals within mining environments***

### ABSTRACT

*One critical factor for success in characterizing metals polluting mining environments so as to be able to eliminate them and subsequently recover these areas depends upon a speedy and correct response in the analysis of samples. Rapid, simultaneous, multi-element analysis can be undertaken using X-ray fluorescence spectrometry, a versatile, non-destructive analytical technique commonly employed to identify both major and minor elements in samples related to environmental studies. An additional advantage of this technique is the possibility of conducting the analysis directly on solid samples, which is extremely convenient when dealing with environmental samples that are difficult to dissolve, such as soils, sediments and mining wastes. Moreover, in recent years the development of spectrometers equipped with digital-signal processors combined with enlarged X-ray production, using better designs for excitation-detection, has contributed to an improvement in instrumental sensitivity, thus allowing us to detect important polluting elements such as Cd and Pb at trace levels. In this paper the authors describe, on the basis of their own experience, some interesting applications of XRF spectrometry for the analysis of several types of environmental samples related to the study of the dispersion of metals within mining environments: (A) analysis of mining wastes, soils and sediments; (B) analysis of samples of vegetation used as bioindicators or related to phytoremediation studies; and (C) analysis of water samples related to mining operations.*

*Key words: geochemistry, mining, phytoremediation, soil, X-ray fluorescence spectrometry*

## Introducción

Actualmente, la contaminación del medio por meta-

les debido a antiguas actividades mineras constituye un grave problema. Una de las propiedades que caracteriza a los metales y que los diferencia de los

contaminantes orgánicos es que no son biodegradables en el medio ambiente. Por tanto, tienden a persistir en los diferentes compartimentos de los sistemas naturales como aguas, suelos o sedimentos o se acumulan en sistemas biológicos produciendo un alto riesgo para el medio ambiente y la salud (Prasad y Hagemeyer, 1999).

A pesar de que la extracción de los minerales se ha llevado a cabo durante siglos, no ha sido hasta las últimas décadas que se ha intentado minimizar la dispersión de los metales en estas zonas, proveniente de la disposición incontrolada de los residuos mineros. Como consecuencia, algunos de los retos existentes en la actualidad son la identificación, evaluación y remediación de estas áreas abandonadas para proteger la salud pública y la calidad ambiental. Estos estudios se centran básicamente en la observación y determinación de la concentración y distribución de los metales, por lo que se requieren de metodologías analíticas adecuadas (Marguí, 2009).

Teniendo en cuenta el elevado número de muestras analizadas para evaluar el impacto de las actividades mineras, el desarrollo de métodos analíticos de elevada productividad es una necesidad.

Comúnmente, el análisis de muestras ambientales se ha llevado a cabo mediante la técnica de espectroscopia atómica (incluyendo FAAS, ETAAS, ICP-OES e ICP-MS). No obstante, estas técnicas implican una previa disolución o descomposición de las muestras sólidas, mediante un proceso de digestión ácida, para satisfacer los requerimientos de los sistemas de introducción de la muestra en estos equipos, que están básicamente diseñados para el análisis de muestras líquidas. Este procedimiento puede ser realmente problemático en muestras difíciles de descomponer (como por ejemplo suelos con alto contenido en silicatos) o cuando se requiere del análisis de un gran número de muestras. Otros inconvenientes de la necesidad del proceso de descomposición de la muestra incluyen los problemas de evaporación y/o precipitación de algunos analitos o los problemas de contaminación de la muestra durante el proceso de descomposición (Marguí *et al.*, 2004). Por tanto, la utilización de técnicas que permitan el análisis de muestras sólidas es una buena opción en estos casos.

La fluorescencia de rayos-X (XRF) reúne las características de preparación simple de la muestra (la muestra puede ser analizada en estado sólido), capacidad multielemental, amplio rango lineal de trabajo, elevado rendimiento y bajo coste por análisis. Por esto motivo, desde sus orígenes, ha tenido una amplia aplicación en el análisis y caracterización de muestras relacionadas con las Ciencias de la Tierra (rocas, minerales, residuos mineros, suelos, etc.)

(Liqiang Luo, 2009). Otra de las ventajas de la técnica de XRF en el ámbito geológico y ambiental es la posibilidad de utilizar equipos portátiles ("handheld"), que permiten obtener información en directo de las áreas contaminadas, mediante en análisis *insitu* de las muestras, y facilitan la toma de decisiones para la remediación de estas áreas. En este sentido, la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (US-EPA) tiene descrito un método de referencia para la determinación elemental de suelos y sedimentos mediante el uso de equipos portátiles de XRF (Environmental Protection Agency, 2010).

No obstante, la aplicación de la XRF para algunos propósitos ambientales se ha visto limitada por la insuficiente sensibilidad por algunos elementos traza de gran relevancia ambiental como el Pb y el Cd y también debido a una menor exactitud y precisión de sus resultados en comparación a las técnicas de espectrometría clásicas. Es importante resaltar, que en los últimos años se han producido grandes avances de las fuentes de rayos-X, óptica, detección y también en mejores configuraciones de excitación-detección que han ampliado las prestaciones analíticas de la técnica para el análisis de elementos traza y los campos de aplicación. Por ejemplo, el diseño de nuevos sistemas de enfoque de rayos-X (lentes policapilares) ha propiciado la posibilidad de poder irradiar una microárea de muestra y, por tanto, obtener información de la distribución elemental a nivel micrométrico (Beckhoff *et al.*, 2006). Esta información puede ser realmente útil en el análisis de muestras ambientales heterogéneas. Por tanto, además del rango de concentración de trabajo otra de las características a tener en cuenta para seleccionar la técnica de análisis adecuada es la resolución lateral. En la Figura 1 se muestran algunas de las técnicas instrumentales utilizadas para la determinación elemental, incluyendo las técnicas de fluorescencia de rayos-X, en función de la resolución lateral y rango de concentraciones de las mismas.

Finalmente, es importante resaltar que aunque la mayoría de equipos de XRF comerciales están diseñados para el análisis de muestras sólidas, el desarrollo de nuevas metodologías de preparación y tratamiento de la muestra han promovido también una mejora considerable de los límites de detección instrumentales en el análisis de muestras líquidas (Marguí *et al.*, 2010a). Por este motivo, en los últimos años, se han publicado también algunos estudios donde se ha utilizado la técnica de fluorescencia de rayos-X en el análisis de muestras acuosas de matriz compleja en estudios realizados en zonas mineras (González-Fernández *et al.*, 2009).

Teniendo en cuenta estas premisas, en la presente



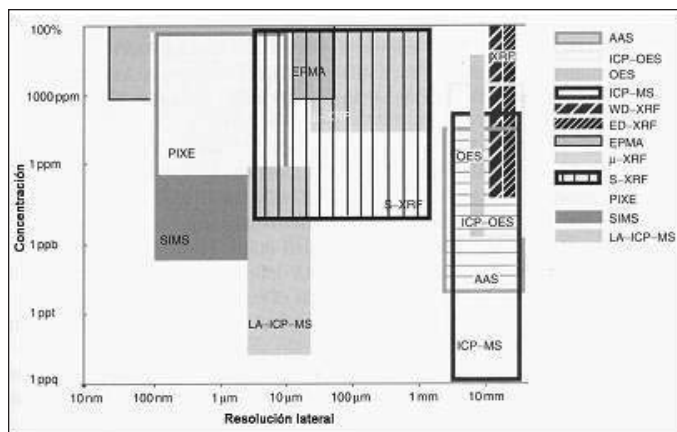


Figura 1. Técnicas instrumentales utilizadas para la determinación elemental en función de la resolución lateral y rango de concentraciones (Adaptado de Beckhoff *et al.*, 2006)  
 Figure 1. Analytical techniques used to detect elements as a function of their spatial resolution and concentration range (Adapted from Beckhoff *et al.*, 2006)

contribución, y en base a la experiencia propia de los autores, se presentan algunas aplicaciones interesantes de metodologías analíticas centradas en el uso de la fluorescencia de rayos-X para la determinación elemental en diferentes tipos de muestras ambientales relacionadas con el estudio de la dispersión de metales en zonas mineras abandonadas. Es importante remarcar que los fundamentos de dicha técnica y la descripción de las diferentes configuraciones instrumentales utilizadas en la presente contribución se puede encontrar de forma más detallada en bibliografía específica sobre la misma (Van Grieken y Markowicz, 2002). En el presente trabajo nos centraremos concretamente en los siguientes casos de estudio de aplicación de la XRF: (A) análisis de residuos, suelos y sedimentos, (B) análisis de muestras vegetales utilizadas como bioindicadores o en estudios de fitorremediación y (C) análisis de muestras líquidas relacionadas con actividades mineras.

En este sentido la implementación de estrategias cuantitativas así como la aplicación de las mejoras instrumentales en los equipos de XRF han sido evaluadas para conseguir resultados analíticos fiables en el análisis de dichas muestras. Además, algunos parámetros de calidad como la precisión, la exactitud y los límites de detección han sido cuidadosamente determinados en las diversas configuraciones de espectrómetros de XRF utilizados en el decurso de este trabajo (EDXRF, WDXRF, EDPXRF, TXRF,  $\mu$ -XRF) para establecer la capacidad real de la técnica de XRF para los propósitos establecidos. Para ello, se han uti-

lizado muestras provenientes de tres áreas mineras actualmente abandonadas localizadas en Cartagena (Distrito minero de Cartagena-La Unión), la Val d’Aran (Distrito minero de Pontaut) y Osor (Distrito minero de Osor) (ver Figura 2). Durante el período de actividad, en estas áreas, los principales minerales que se extraían eran la galena (PbS) y la blenda (ZnS) para la obtención de Pb y Zn. No obstante, otros elementos minoritarios (Fe, Cd, As, Ni) estaban también asociados con los sulfuros mayoritarios. Por lo tanto, en las muestras objeto de estudio además del Pb y el Zn otros elementos traza como el Cd serán de interés debido a su elevada toxicidad a concentraciones bajas. Información adicional sobre estas zonas mineras se detallará en la descripción de los casos de estudio que se presentaran a continuación. No obstante, se puede obtener información adicional sobre la historia de las operaciones mineras y el estado actual de estas áreas mineras abandonadas en Marguí (2006).

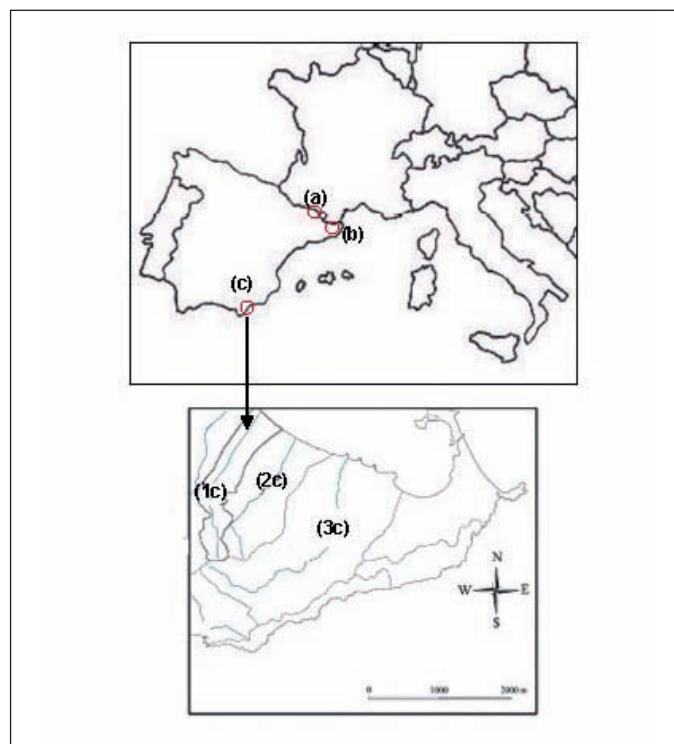


Figura 2. Localización de los distritos mineros relacionados con el presente trabajo: (a) Distrito minero de Pontaut (Val d’Aran); (b) Distrito minero de Osor (Osor); (c) Distrito minero de Cartagena-La Unión (Murcia) con detalle de las ramblas mineras de Beal (1c), Ponce (2c) y Carrasquilla (3c)  
 Figure 2. Location of the mining districts dealt with in this paper: (a) Mining district of Pontaut (Val d’Aran); (b) Mining district of Osor (Osor); (c) Mining district of Cartagena-La Unión (Murcia) with a detailed view of the ramblas of (1c) Beal, (2c) Ponce and (3c) Carrasquilla

**Casos de estudio**

**(A)- Análisis de residuos mineros, suelos y sedimentos**

Uno de los principales problemas ambientales de la deposición incontrolada de residuos mineros es la dispersión de los metales que contienen en los diferentes compartimentos de los sistemas naturales, tales como suelos y sedimentos. Por este motivo para evaluar la posible movilidad y dispersión de los metales de los residuos mineros y/o la posible contaminación de los suelos y sedimentos de estas áreas es necesaria la determinación del contenido total de metales en este tipo de muestras.

El procedimiento más común de preparación de este tipo de muestras sólidas para su posterior análisis por fluorescencia de rayos-X es mediante la preparación de una perla de fusión o una pastilla (Marguí *et al.*, 2009a). Las perlas de fusión son adecuadas para el análisis de mayoritarios en este tipo de muestras, pero debido a la dilución de la muestra original durante el proceso de formación de la perla no son adecuadas para el análisis de compuestos minoritarios o trazas. En estos casos la muestra se prepara en forma de pastilla prensada a partir de la muestra sólida en polvo (previamente pulverizada y homogenizada). En algunos casos en la preparación de la pastilla se añaden también algunos aditivos como el ácido bórico o metil metacrilato para obtener una mayor compactación.

Siguiendo estos procedimientos se realizó el análisis multielemental por EDXRF de diferentes residuos mineros en balsas de lodos de flotación de la zona de Cartagena-La Unión. Los resultados obtenidos permitieron realizar una primera clasificación de los residuos mineros en función de su peligrosidad. Las concentraciones de Cr, Ni, Cu, Zn y Pb en los residuos analizados se compararon con los valores límites según el Real Decreto 1481/2001 y se comprobó que

los residuos de la zona estudiada se podían considerar peligrosos para ser depositados en un vertedero debido a las elevadas concentraciones de Pb, tal y como se puede apreciar en la Tabla 1. Resultados más detallados de esta investigación se pueden consultar en González-Fernández *et al.*, 2007.

Una aproximación similar utilizando un equipo de WDXRF se empleó para estudiar el contenido metálico de sedimentos recogidos en una rambla del mismo distrito minero. En un primer estudio, centrado en el tramo medio de la rambla, se extrajeron sondeos discontinuos en profundidad, mediante el uso de un penetrómetro manual Eijkelkamp, de sedimentos del lecho actual de la rambla (100 cm de profundidad divididos en 12 muestras) y en el dique natural (92 cm de profundidad divididos en 15 muestras). En la Figura 3 se muestran los puntos de muestreo y la variación de contenidos elementales de Pb y Zn en cada uno de los perfiles estudiados. La comparación geoquímica de los dos tipos de sedimentos mostró un contenido de metales significativamente mayor en el sedimento del dique natural en comparación con el del lecho actual de la rambla, además, de una variación de los metales en profundidad mucho más heterogeneidad. Estas diferencias indicaron diferencias significativas en el proceso de acumulación y transporte químico, el papel de los sedimentos de las llanuras de inundación en relación a la acumulación de metales y también a la peligrosidad de la removilización de estos sedimentos durante episodios de lluvia que conduciría a la liberación de grandes cantidades de Pb y Zn al flujo de agua y a los sedimentos de la parte media de la rambla (González-Fernández *et al.*, 2010b).

La posibilidad de obtener información elemental a escala micrométrica en perfiles de suelos y sedimentos mediante la utilización de equipos de  $\mu$ -XRF puede ser realmente interesante en el estudio de la movilidad de los metales a lo largo de la zona no saturada del suelo en las áreas contaminadas por

Muestra	Cr	Ni	Cu	Zn	Pb
Residuo-1	460±106	31±5	99±7	8400±70	5814±61
Residuo-2	467±133	27±4	211±7	7810±54	12360±95
<b>Legislación</b>					
Clase-1	0-3000	0-2000	0-6000	0-8000	0-2000
Clase-2	3000-50000	2000-50000	6000-60000	8000-75000	2000-50000

Tabla 1. Concentraciones medias de metales (mg/kg) en dos residuos mineros de balsas de flotación de la zona de Cartagena-La Unión y valores límite según el Real Decreto 1481/2001

Table 1. Average metal concentrations (mg/kg) in tailings ponds in the Cartagena-La Unión area (S.E. Spain) and a comparison with government landfill legislation (Real Decreto 1481/2001)

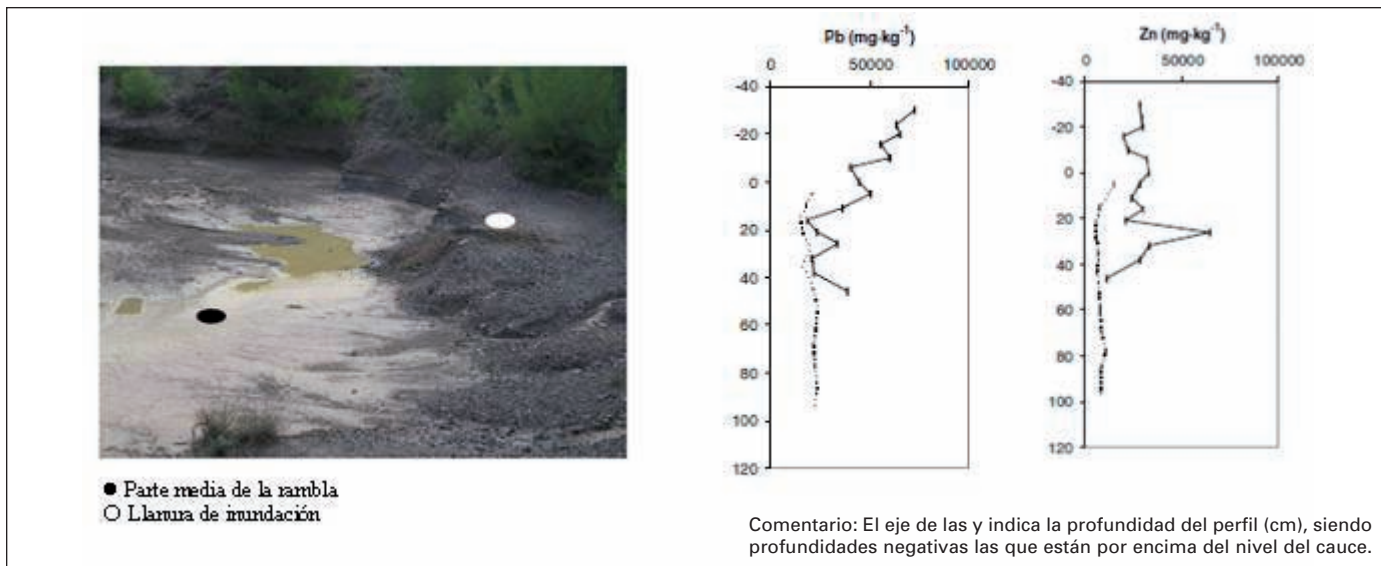


Figura 3. Vista de los puntos de muestreo y la variación de los contenidos de Pb y Zn en cada uno de los perfiles estudiados: sedimento parte media del canal principal de la rambla del Beal (línea discontinua) y sedimento del dique natural (línea continua)  
 Figure 3. View of the sampling points together with the variations in Pb and Zn contents in the solid fraction of discontinuous drilling cores from the overbank (dashed line) and mid-bed course (solid line) sediments

metales (Howe *et al.*, 2003). En este sentido, en un trabajo realizado también en el distrito minero de Cartagena, se estudió el uso de un instrumento de EDXRF con una resolución lateral de 0.1-2 mm para determinar la distribución de Pb y Zn en sondeos continuos de sedimentos (profundidad: 0-35 cm) en la parte intermedia y final de una de las ramblas (ver

Figura 4) (González-Fernández y Queralt, 2010a). En este caso se observó que los niveles de acumulación de metales eran mucho más potentes en la parte media del cauce de la rambla que en la parte inferior. Estas capas de acumulación pueden relacionarse con diferentes episodios de vertido de residuos mineros. Este tipo de análisis directo sobre el perfil del sedi-

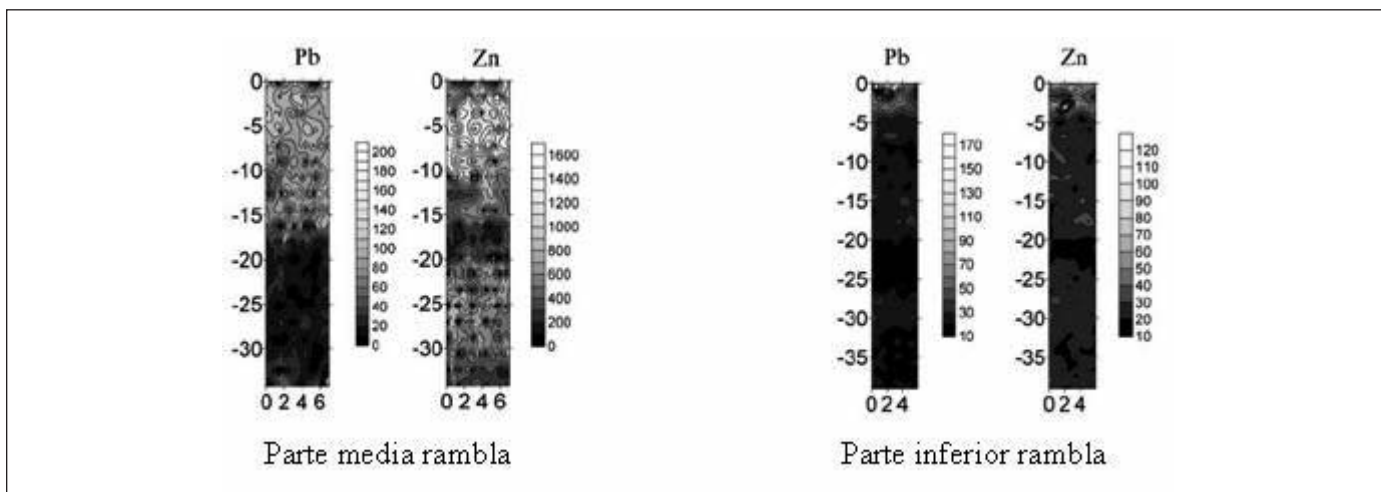


Figura 4. Representación en 2D de las intensidades (cps) de Pb y Zn obtenidas en el análisis de perfiles de sedimentos (0-35 cm) de la Rambla del Beal (canal principal) del distrito minero de Cartagena-La Unión mediante un equipo de EDXRF (haz de 600 μm)  
 Figure 4. Two-dimensional intensity plots (cps) for Pb and Zn obtained via an analysis of sediment profiles (0-35 cm) in a rambla in the Cartagena-La Unión mining district using EDXRF (focal spot: 600 μm)

mento nos permite obtener información a nivel submilimétrico, lo que es especialmente importante en el estudio de la acumulación de metales en perfiles de sedimentos en ramblas de zonas áridas, como el distrito minero de Cartagena-La Unión, dónde podemos encontrar aportaciones de metales pequeñas o grandes en función del régimen pluvial.

**(B)- Análisis de muestras vegetales (estudios de fitoremediación)**

Debido a la gran capacidad para acumular metales, algunas especies vegetales han sido ampliamente utilizadas como monitores pasivos (bioindicadores) en áreas contaminadas por metales (p.ej., zonas mineras). Por este motivo y teniendo en cuenta el elevado número de muestras necesarias para evaluar el impacto de las actividades mineras, es necesario el desarrollo de métodos analíticos de elevada productividad para la determinación de metales en matrices vegetales.

Comúnmente, el análisis de matrices vegetales se ha llevado a cabo mediante la técnica de espectroscopia atómica previa disolución ácida de la muestra. Utilizando esta metodología, para la obtención de resultados analíticos fiables, es necesaria la utilización de un procedimiento de digestión adecuado para cada caso particular. Por ejemplo, algunas especies vegetales tienen un alto contenido en sílice y la adición de HF en el proceso de digestión es necesario para obtener una completa disolución de la muestra (Marguí *et al.*, 2004). No obstante, teniendo en cuenta que en la mayoría de estudios ambientales se utilizan diferentes especies vegetales como indicadores de contaminación de varios elementos, estos procedimientos son en algunos casos inviables. Por este motivo, la utilización de técnicas, como la fluorescencia de rayos-X, que permitan el análisis de muestras sólidas es una buena opción en estos casos.

La forma más habitual de preparación de la muestra vegetal para el análisis mediante XRF es la preparación de una pastilla a partir del material vegetal previamente pulverizado y homogeneizado (Marguí *et al.*, 2009b). En este trabajo se estudió la implementación de estrategias cuantitativas utilizando diversas configuraciones de espectrómetros de XRF (EDXRF, WDXRF, EDPEDXRF) para establecer la capacidad real de la técnica de XRF en la determinación de elementos mayoritarios, minoritarios y trazas en especies vegetales utilizadas como bioindicadores.

Los resultados obtenidos mostraron los beneficios de la utilización de las fuentes de rayos-X polarizadas (radiación primaria dispersada mediante un blanco

secundario) para reducir el fondo espectral característico de las matrices orgánicas (incluyendo las muestras vegetales), conduciendo a una mejora de los límites de detección. La aplicación de una metodología analítica basada en EDXRF permitió la cuantificación de ocho elementos (K, Ca, Mn, Fe, Cu, Zn, Sr y Pb) a niveles de mg/kg, con una precisión por todos los elementos inferior al 8% y en la mayoría de los casos inferior al 5%, similar a la determinada en las técnicas de espectroscopia atómica (Marguí *et al.*, 2005a). En la Figura 5 se muestran como ejemplo los espectros de EDXRF obtenidos en el análisis de hojas de la especie vegetal *Betula pendula*. Como se puede apreciar, a partir de los espectros obtenidos, se puede distinguir entre una muestra vegetal recogida en una balsa minera (Área de Pontaut, Val d’Aran) y una muestra de la misma especie recogida en un área no influenciada por actividades mineras (zona control), corroborando el proceso de acumulación de metales (Pb, Zn) en las especies vegetales que crecen en las zonas mineras.

La utilidad de WDXRF como herramienta analítica para el análisis multielemental de muestras vegetales fue también evaluada. En este caso, la cuantificación se realizó mediante la utilización de patrones sintéticos de celulosa juntamente con un método de coeficientes de influencia. Se determinaron catorce elementos incluyendo elementos mayoritarios (Na, Mg, Al, P, S, K, Ca), elementos traza (Mn, Fe, Co, Zn, As) y algunos elementos no esenciales (Pb, Sr) en diferen-

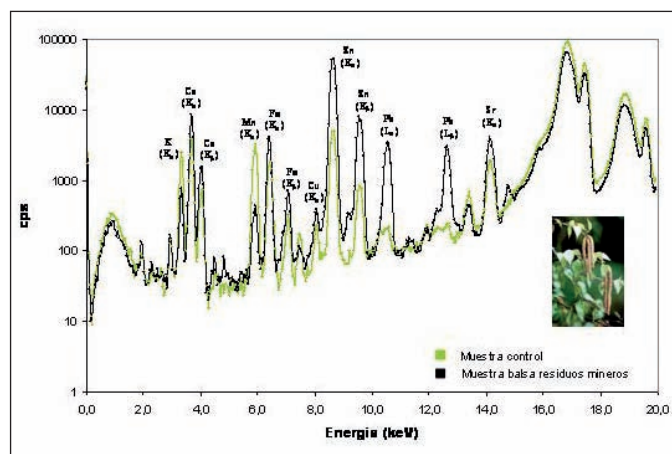


Figura 5. Espectros de EDXRF obtenido en el análisis de las hojas de la especie vegetal *Betula pendula* recogidas en una balsa minera del área de Pontaut (Val d’Aran) y en una zona no influenciada por las actividades mineras (muestra control)

Figure 5. Spectra obtained by EDXRF analysis on leaves (*Betula pendula*) collected from a mining landfill in the Pontaut (Val d’Aran) area and from a sample taken far from the mining activities (control)

tes especies vegetales (Marguí *et al.*, 2005b). Aunque las precisiones de los resultados obtenidos fueron similares a los logrados con la configuración instrumental anterior, los límites de detección fueron superiores especialmente para los elementos pesados. No obstante, mediante WDXRF la determinación de la mayoría de elementos ligeros fue un tanto mejor. En la Tabla 2 se muestran las concentraciones obtenidas en el análisis de un material de referencia certificado con una matriz vegetal utilizando el método de WDXRF desarrollado. Como se puede apreciar, para la mayoría de elementos las concentraciones determinadas eran estadísticamente iguales a los valores de referencia, lo que indicaba la adecuación del método para el propósito establecido.

Finalmente, una mejora de la sensibilidad instrumental y límites de detección en la determinación de varios elementos traza (Cd, Pb, As, Cu, Fe y Zn) fue conseguida mediante la utilización de un nuevo equipo instrumental basado en radiación polarizada de alta energía (HE-P-EDXRF). Con esta configuración, la determinación del Cd fue posible mediante su línea  $K_{\alpha}$ , mientras que la interferencia mutua del As con el Pb fue resuelta utilizando condiciones específicas de excitación mediante el uso de blancos secundarios de diferentes materiales (Marguí *et al.*, 2006). La utilización de un método de cuantificación basado en parámetros fundamentales (IAEA QXAS) permitió la determinación de Pb, As, Cu, Fe y Zn en ausencia de

materiales de referencia certificados adecuados y para compensar los efectos de auto-atenuación de la propia muestra. Utilizando esta metodología se obtuvieron unos límites de detección para todos los elementos estudiados inferiores a 1 mg/kg. En la Figura 6 se muestran los resultados obtenidos en el análisis de 38 muestras vegetales recogidas en el distrito minero de Pontaut (Val d'Aran). Como se puede observar, los metales cuyas concentraciones eran más elevadas en todas las especies fueron el Zn, Pb y Fe, que eran los metales mayoritarios que se extraían en el distrito minero. No obstante, concentraciones apreciables de otros elementos minoritarios pero altamente tóxicos como el Cd y el As también estaban presentes en las muestras vegetales estudiadas, sobretodo en los musgos (*Leucobryum sp.*, *Pleurocarpus sp.*) y hierbas (*Bromus sp.*) con concentraciones máximas de Cd y As de 28 mg/kg y 3 mg/kg, respectivamente. Estos resultados prueban el riesgo que el abandono de las áreas mineras puede suponer para la biota que crece en estas áreas.

En la última década algunas especies vegetales han sido también utilizadas para propósitos de fitoremediación de zonas contaminadas por metales. Para incrementar la eficiencia de esta tecnología es importante el estudio de los procesos de acumulación y distribución de los metales en los tejidos de las plantas, además del estudio de los procesos de interacción que tienen lugar entre las raíces de las plantas

Elemento	Valor certificado (%)	Método WDXRF (%)
Na	1.10 ± 0.06	1.10 ± 0.09
Mg	0.287 ± 0.011	0.272 ± 0.008
Al	0.214 ± 0.0118	0.20 ± 0.01
P	0.083 ± 0.003	0.118 ± 0.004
S	0.32 ± 0.02	0.31 ± 0.01
K	0.85 ± 0.03	0.94 ± 0.03
Ca	2.22 ± 0.07	2.27 ± 0.05
	<b>(mg/kg)</b>	<b>(mg/kg)</b>
Mn	58 ± 3	54 ± 3
Fe	1020 ± 40	1030 ± 60
Co	0.39 ± 0.03	<0.5
Zn	20.6 ± 1.0	22 ± 1
As	0.95 ± 0.08	<1
Sr	345 ± 7	310 ± 10
Pb	7.1 ± 0.7	7.9 ± 0.7

Tabla 2. Concentraciones obtenidas en el análisis del material de referencia certificado de matriz vegetal GBW07602 (bush branches and leaves) utilizando el método de WDXRF desarrollado. Los valores experimentales están expresados como la concentración media de 3 replicados con la desviación estándar asociada

Table 2. Concentrations obtained in the analysis of registered reference vegetable material GBW07602 (bush branches and leaves) using the WDXRF quantitative method. Values are expressed as the mean of 3 replicates with the associated standard deviation

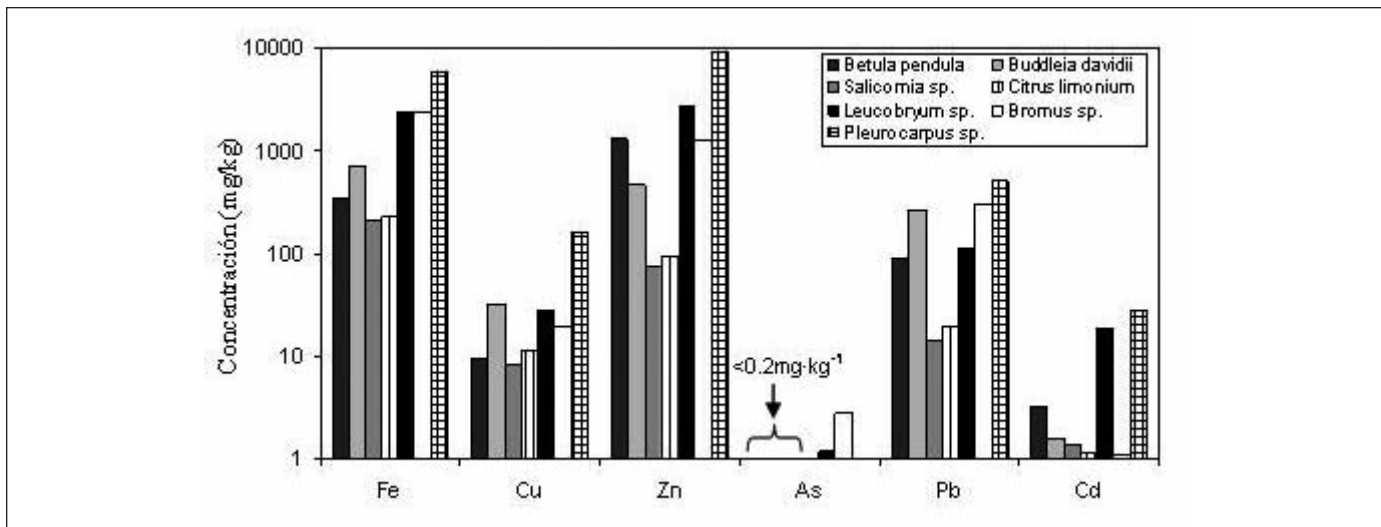


Figura 6. Comparación del contenido medio de metales en diferentes especies vegetales colectadas en el distrito minero de Pontaut (Val d’Aran) utilizando el método de HE-P-EDXRF desarrollado

Figure 6. Comparison of the average metal content for each vegetable species collected at different sites within the mining district of Pontaut (Val d’Aran) and analysed using HE-P-EDXRF

y el suelo (Gardea-Torresdey *et al.*, 2005). Como hemos comentado, la determinación del contenido total de metales en matrices vegetales se puede llevar a cabo mediante espectrometría atómica o fluorescencia de rayos-X, pero para el estudio de la distribución de metales en los tejidos vegetales se requieren de técnicas microanalíticas como la  $\mu$ -XRF. En este sentido, se estudió la posibilidad de utilizar un equipo de EDXRF con una resolución lateral de 0.1-2 mm para determinar la distribución de Pb y Zn en las hojas de la especie *Helianthus annus* (girasoles), que fue seleccionada como especie candidata para la remediación del área minera abandonada de Osor. En la Figura 7 se muestra el esquema del equipo de EDXRF utilizado para tal propósito. Es importante destacar que este instrumento permite el análisis directo de la hoja vegetal sin tratamiento previo alguno. Además, debido a la baja potencia del tubo de rayos-X utilizado (50W) la posibilidad de daño térmico de la muestra es inexistente, evitando posibles problemas de redistribución de los metales al realizar el análisis. Los resultados obtenidos mostraron que las hojas de girasol de la parte inferior de la planta acumulaban cantidades significativas de Pb y Zn en el tiempo (0-3 meses) y que estos metales se acumulaban preferentemente en el peciolo y bordes frontales de la hoja, tal y como se puede apreciar en la Figura 8. Visualmente se comprobó que en estas zonas las hojas presentaban necrosis, seguramente debido a la elevada acumulación de Pb y Zn. Del trabajo realizado se concluyó que la especie *Helianthus annus*

podría ser una buena candidata para propósitos de fitoextracción (Marguí *et al.*, 2009c).

En las zonas mineras abandonadas situadas en áreas áridas o semiáridas la utilización de especies vegetales para revegetar los suelos y evitar procesos de erosión y dispersión de los metales constituye

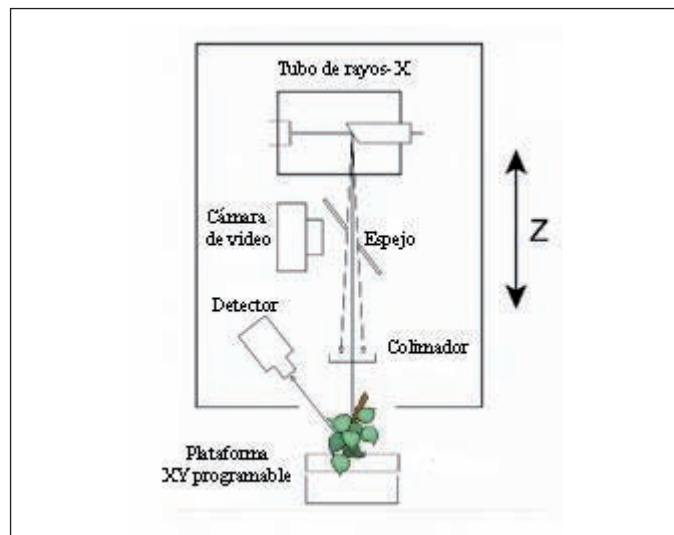


Figura 7. Esquema del instrumento de EDXRF utilizado en el estudio de la distribución de metales en tejidos vegetales (XDAL EDXRF spectrometer, Helmut Fischer GMBH, Germany)

Figure 7. Scheme of the EDXRF instrument used to study metal distribution in vegetable tissues (XDAL EDXRF spectrometer, Helmut Fischer GMBH, Germany)

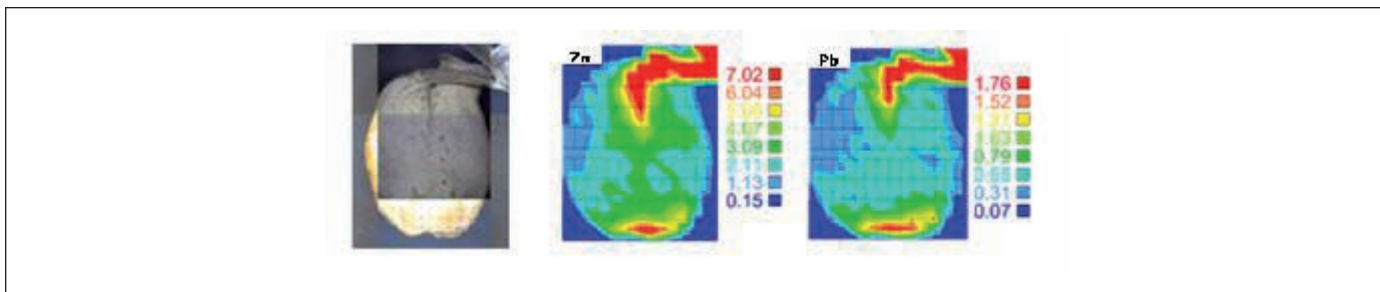


Figura 8. Representación en dos dimensiones de la distribución de Zn y Pb en hojas de girasol mediante el análisis por  $\mu$ -XRF (200 $\mu$ m, 200s/punto, 15x20 puntos)

Figure 8. Two-dimensional mapping of the distribution of Zn and Pb in sunflower leaves, as analysed by  $\mu$ -XRF (200  $\mu$ m, 200 s/points, 15x20 points)

también una técnica de fitorremediación económica y factible. Esta metodología (fitoestabilización) se basa en la utilización de especies vegetales tolerantes que son capaces de inmovilizar los metales a través de sus raíces. Por tanto, será importante el conocimiento de la interfase suelo/raíz para el éxito del proceso de fitoestabilización. En este contexto, se estudió el posible uso de la especie vegetal *Dittrichia viscosa* para la posible fitoestabilización de una zona de escombros mineros en el área de Cartagena-La Unión. Esta especie se caracteriza para tolerar y acumular altas concentraciones de metales (~2000 mg/kg Pb) en sus raíces. No obstante, para obtener información sobre los mecanismos mediante los cuales esta especie acumula el Pb se requirió de un estudio a nivel micrométrico para identificar las especies químicas del Pb en la interfase suelo/raíz mediante el uso de las técnicas de  $\mu$ -XRF y  $\mu$ -XAS con radiación sincrotrón. Mediante el estudio de la especiación del Pb en las partículas de suelo con y sin raíz fue posible determinar cómo la especie vegetal modifica la especiación de Pb en el suelo y por tanto la movilidad y biodisponibilidad de este metal (Isaure *et al.*, 2009).

### **(C)- Análisis de muestras líquidas relacionadas con actividades mineras**

Una de las principales características de las muestras líquidas relacionadas con actividades mineras es el elevado contenido en sales, que puede constituir un problema analítico si se pretende determinar las concentraciones de metales en este tipo de matrices utilizando las técnicas de espectrometría atómica convencionales. Por este motivo, en general, es necesario un proceso de separación y preconcentración de la muestra antes de proceder al análisis.

El análisis directo de muestras líquidas mediante XRF implica también algunas dificultades como la

formación de burbujas durante el proceso de irradiación de la muestra que pueden conllevar a errores importantes en los resultados obtenidos. Además, debido al elevado fondo espectral característico de los líquidos, los límites de detección para la mayoría de metales en este tipo de muestras mediante XRF están en el orden de los mg/L que, en algunos casos, no son adecuados para propósitos ambientales. Por este motivo, se han publicado también estudios donde se ha utilizado la técnica de fluorescencia de rayos-X en el análisis de muestras acuosas de matriz compleja con una previa preconcentración de la muestra (Marguí *et al.*, 2010a). No obstante, muchos de los procedimientos de preconcentración publicados implican un tratamiento largo y considerable de la muestra que no es factible en estudios ambientales donde usualmente se requiere de un elevado número de muestras a analizar. Por este motivo, en un primer estudio realizado, estudiamos la aplicación de un método de preconcentración muy sencillo para el análisis de lixiviados acuosos de sedimentos recogidos en una de las ramblas de la zona minera de Cartagena-La Unión. El método consistía en un procedimiento de secado de unos mililitros de muestra (6 mL) en una cubeta para el posterior análisis mediante WDXRF (González-Fernández *et al.*, 2009). Utilizando esta aproximación se obtuvo información multielemental de las muestras de estudio con unos límites de detección asociados de entre 0.005 a 0.1 mg/L, que eran adecuados teniendo en cuenta los niveles máximos establecidos por la US-EPA para este tipo de muestras. Además, los valores obtenidos mediante el método WDXRF desarrollado y los obtenidos mediante la técnica de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) fueron similares para los elementos de número atómico superior a 25 (ver la Tabla 3). Por tanto, utilizando este método analítico sencillo y económico se puede obtener una primera aproximación de la composición ele-

Elemento	Lixiviado-1		Lixiviado-2	
	WDXRF	ICP	WDXRF	ICP
Mn	1.5 ± 0.1	1.5 ± 0.1	8.0 ± 0.2	10.38 ± 0.15
Fe	1.8 ± 0.1	n.d	n.d	n.d
Co	0.19 ± 0.01	0.006 ± 0.001	0.23 ± 0.05	0.28 ± 0.02
Ni	0.63 ± 0.01	0.019 ± 0.001	0.73 ± 0.1	0.42 ± 0.1
Cu	n.d	0.010 ± 0.001	2.23 ± 0.04	1.77 ± 0.12
Zn	175.4 ± 0.2	203 ± 2	305 ± 5	292 ± 12
Pb	2.55 ± 0.02	1.78 ± 0.28	1.30 ± 0.02	3.75 ± 0.15

Tabla 3. Comparación de las concentraciones de metales obtenidas en el análisis de lixiviados acuosos de sedimentos procedentes de la zona minera de Cartagena-La Unión utilizando el método de WDXRF desarrollado y la técnica de ICP-OES

Table 3. Comparison of concentrations of metals obtained from an analysis of aqueous leached substances from sediments in the Cartagena-La Unión mining area using the WDXRF method and the ICP-OES technique

mental de los lixiviados objetos de estudio. Es de esperar que este mismo procedimiento pudiera ser también utilizado para el análisis de muestras líquidas en ambientes mineros como las aguas ácidas de mina.

En un segundo bloque de estudios nos centramos en el desarrollo de sistemas de preconcentración para la determinación selectiva de Cd en muestras salinas. En este caso, se prepararon unas capas finas activadas (membrana) con un agente extractante aniónico comercial (Aliquat 336) para extraer el Cd presente a la muestra acuosa, para su determinación mediante un equipo de HE-P-EDXRF. Los experimentos de preconcentración consistían en poner en contacto 200 mL de la disolución acuosa salina con la membrana con agitación continua durante un período optimizado de tiempo. Al final del experimento, la membrana cargada con el Cd era separada de la muestra acuosa, limpiada con agua bidestilada, seca y analizada por XRF. El límite de detección para el Cd utilizando este procedimiento fue de 0.7 µg/L y el rango lineal de trabajo de 5-600 µg/L (Marguí *et al.*, 2008). En la Figura 9 se puede apreciar los beneficios de utilizar el procedimiento de preconcentración descrito para la determinación de trazas de Cd. Este procedimiento de preconcentración fue también aplicado en la determinación de otros metales (Cr(VI), Pd(II) y Pt(IV)) en muestras acuosas complejas (Fontàs *et al.*, 2009). Por tanto, la determinación de trazas metálicas en muestras acuosas procedentes de actividades mineras se puede llevar a cabo utilizando XRF con una previa preconcentración de la muestra. No obstante, es importante tener en cuenta que este procedimiento de preconcentración es selectivo para el metal de interés y por tanto no obtenemos información de la composición multielemental de la muestra.

Otra opción para el análisis de muestras acuosas es la utilización de la técnica de fluorescencia de rayos-X por reflexión total (TXRF). Esta técnica es una

variante de la EDXRF en la que el haz de rayos-X incide con un ángulo muy pequeño sobre la muestra (~0.1°). Por lo tanto es una técnica específica para el análisis de capas finas (como unos µL de muestra secados sobre un reflector) (Streli, 2006). En el campo de los líquidos, normalmente la TXRF ha sido aplicada en el análisis de muestras acuosas con un bajo contenido salino (aguas de lluvia, aguas potables, etc.). Para el análisis de muestras acuosas más complejas, en algunos casos es necesario también un proceso de tratamiento de la muestra para evitar problemas de análisis debido a la formación de cristales en el proceso de secado de los µL de muestra necesarios. No obstante, un estudio realizado en el análisis de muestras acuosas complejas (con un alto contenido de sales), mostró que se pueden obtener resultados bastante aceptables para la determinación de

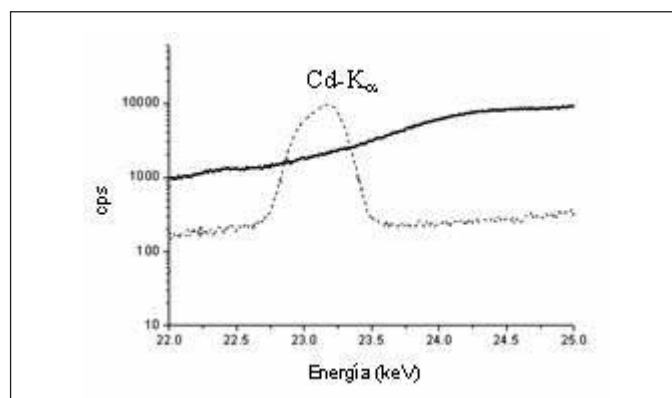


Figura 9. Comparación de los espectros de HE-P-EDXRF obtenido en el análisis directo de una muestra acuosa salina con un contenido de Cd de 600 µg/L (línea continua) y después del procedimiento de preconcentración desarrollado (línea discontinua)

Figure 9. Comparison between the HE-P-EDXRF spectrum obtained by direct analysis of a saline liquid sample containing 600 µg/L of Cd (solid line) and that obtained after the pre-concentration step (dashed line)



Elemento	Direct TXRF analysis	ICP-MS/ICP-OES	Direct TXRF analysis	ICP-MS/ICP-OES
Water sample-1				
Fe	0.62 ± 0.14	1.03 ± 0.01	0.43 ± 0.01	0.97 ± 0.1
Ni	0.45 ± 0.07	0.474 ± 0.001	0.23 ± 0.01	0.265 ± 0.003
Cu	0.39 ± 0.03	0.44 ± 0.01	0.31 ± 0.06	0.397 ± 0.003
Zn	1.86 ± 0.15	1.90 ± 0.02	n.d	n.m
Sn	11.0 ± 0.8	13.3 ± 0.7	n.d	n.m
Pb	0.16 ± 0.02	0.09 ± 0.03	n.d	n.m
Water sample-2				
Cr	12.5 ± 0.3	12.6 ± 1.0	n.d	n.m
Fe	88.9 ± 0.9	99.0 ± 2.0	n.d	n.m
Ni	93.8 ± 0.8	82.0 ± 3.0	0.22 ± 0.02	0.17 ± 0.04
Cu	27.1 ± 0.3	27.9 ± 0.8	n.d	n.m
Zn	453.3 ± 3.1	389.0 ± 2.0	0.62 ± 0.03	0.59 ± 0.02
Pb	0.93 ± 0.03	n.m	n.d	n.m

Tabla 4. Concentraciones de metales (mg/L) determinadas mediante el análisis directo con TXRF de una muestra residual líquida y comparación con los resultados obtenidos mediante ICP-OES y ICP-MS. Los resultados se expresan como media de dos replicados con la desviación estándar asociada

*Table 4. Metal concentrations (mg/L) determined by direct analysis with XRFs of a waste-water sample and comparison with the results obtained by ICP-OES and ICP-MS. Results are expressed as the mean of two replicates with the associated standard deviation*

metales depositando directamente 20 µL de muestra sobre un reflector de cuarzo con un tiempo de análisis de 1000 s, tal y como se puede observar en la Tabla 4 (Marguí *et al.*, 2010b). El hecho de que el análisis se pueda llevar a cabo directamente sobre la muestra acuosa de matriz compleja es un aspecto realmente útil para un primer monitoreo de las concentraciones de metales presentes en las muestras de estudio. Otra ventaja adicional del sistema es la información multielemental de la muestra que puede ser realmente interesante en estudios de contaminación ambiental por metales.

## Conclusiones

En esta contribución se han presentado algunas aplicaciones de metodologías analíticas centradas en el uso de la técnica de fluorescencia de rayos-X para la determinación de metales en diferentes tipos de muestras relacionadas con el estudio del impacto de las áreas mineras abandonadas.

Los resultados obtenidos demuestran los beneficios de las metodologías desarrolladas para el análisis de suelos, residuos, sedimentos, muestras vegetales y aguas relacionadas con las actividades mineras, respecto al uso de las técnicas más habituales (espectrometrías de emisión o absorción atómica) utilizadas en el análisis de metales en muestras ambientales. Entre estas ventajas es importante resaltar la posibilidad de realizar el análisis directamente o con una preparación mínima de la muestra,

que es realmente importante en estudios ambientales en los cuales se requiere del análisis de un gran número de muestras. Además, los límites de detección obtenidos en las metodologías de XRF presentadas son suficientes para la determinación de metales en las muestras estudiadas, teniendo en cuenta los niveles máximos establecidos por algunas agencias ambientales. Es importante también comentar la posibilidad de obtener información de la distribución y acumulación de metales a nivel micrométrico mediante el uso de técnicas de µ-XRF, que puede ser de gran ayuda en el estudio, por ejemplo, de la movilidad de los metales a lo largo de la zona no saturada del suelo en las áreas contaminadas por metales.

De los resultados obtenidos en relación a las concentraciones de metales en las muestras estudiadas se puede deducir también el riesgo de la dispersión de metales en áreas mineras abandonadas, provenientes de la deposición incontrolada de los residuos mineros.

## Glosario

- AAS: Atomic Absorption Spectrometry (Espectrometría de absorción atómica).
- EDXRF: Energy Dispersive Polarised-beam X-ray Fluorescence (Fluorescencia de rayos-X con dispersión de energías y radiación polarizada).
- EDXRF: Energy Dispersive X-ray Fluorescence (Fluorescencia de rayos-X con dispersión de energías).

- EPMA: Electron Probe Micro-Analyzer (Microanalizador con sonda de electrones)
  - ETAAS: Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry (Espectrometría de absorción atómica con atomización electrotérmica).
  - FAAS: Flame Atomic Absorption Spectrometry (Espectrometría de absorción atómica con llama).
  - HE-P-EDXRF: High-Energy Polarized-beam Energy Dispersive X-ray Fluorescence (Fluorescencia de rayos-X con dispersión de energías y radiación de alta energía polarizada).
  - IAEA-QXAS: International Atomic Energy Agency-Quantitative X-ray Analysis Software (Agencia internacional de la energía atómica-Software para el análisis cuantitativo por rayos-X).
  - ICP-OES: Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy (Espectrometría de emisión atómica de plasma por acoplamiento inductivo).
  - ICP-MS: Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (Espectrometría de masas con plasma por acoplamiento inductivo).
  - LA-ICP-MS: Laser-Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (Espectrometría de masas con plasma por acoplamiento inductivo y ablación láser).
  - m-XRF: micro X-ray Fluorescence (Micro fluorescencia de rayos-X)
  - m-XAS: micro X-ray Absorption (Micro absorción de rayos-X)
  - PIXE: Proton Induced X-ray Emission (Emisión de rayos X con fuente de protones).
  - SIMS: Secondary Ion Mass Spectrometry (Espectrometría de masas de iones secundarios).
  - S-XRF: Synchrotron X-ray Fluorescence (Fluorescencia de rayos-X con fuente sincrotrón).
  - TXRF: Total reflection X-ray Fluorescence (Fluorescencia de rayos-X con reflexión total).
- Environmental Protection Agency (EPA). *Method 6200. Field portable X-ray fluorescent spectrometry for the determination of elemental concentrations in soil and sediment*, 03/11/2010, <http://www.epa.gov/osw/hazard/test-methods/sw846/pdfs/6200.pdf>
- Fontàs, C., Marguí, E., Hidalgo, M. and Queralt, I. 2009. Improvement approaches for the determination of Cr(VI), Cd(II), Pd(II) and Pt(IV) contained in aqueous samples by conventional XRF instrumentation. *X-Ray spectrometry*, 38, 9-17.
- Gardea-Torresdey, J.L., Peralta-Videa, J.R., de la Rosa, G. and Parsons, J.G. 2005. Phytoremediation of heavy metals and study of the metal distribution of the metal coordination by X-ray absorption spectroscopy. *Coordination Chemistry Reviews*, 249, 1797-1810.
- González-Fernández, O., Queralt, I., Carvalho, M.L. and Garcia, G., 2007. Elemental analysis of mining wastes by Energy Dispersive X-Ray Fluorescence (EDXRF). *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Part B*, 262, 81-86.
- González-Fernández, O., Marguí, E. and Queralt, I. 2009. Multielemental analysis of dried residue from metal-bearing waters by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B*, 64, 184-190.
- González-Fernández, O. and Queralt, I. 2010a. Fast elemental screening of soil and sediments profiles by small spot Energy Dispersive X-Ray Fluorescence (EDXRF): Application to mining sediments geochemistry. *Applied Spectroscopy*, 64, 1044-1053.
- González-Fernández, O., Jurado-Roldan, A.M. and Queralt, I. 2010b. Geochemical and mineralogical features of overbank and stream sediments of the Beal wadi (Cartagena-La Union mining district, SE Spain): Relation to former lead-zinc mining activities and its environmental risk. *Water, air and soil pollution* (Accepted, in press, DOI 10.1007/s11270-010-0458-1)
- Howe, J.A., Loeppert, R.H., Derosé, V.J., Hunter, D.B. and Bertsch, P.M. 2003. Localization and speciation of chromium in subterranean clover using XRF, XANES and EPR spectrometry. *Environment Science and Technology* 37, 4091-4097.
- Isaure, M-P., Marguí, E. and Roman-Ross, G. 2009. *Influence of Dittrichia viscosa on lead immobilization in post-mining areas: A Pb speciation study at the soil/root interface*. Paul Scherrer Institut (PSI). SLS Management. Proposal ID:20090924.
- Liqiang Luo, H.C.H. 2009. Editorial.Special issue: XRS in environmental and geochemical science. *X-Ray Spectrometry* 38(2009)1-2.
- Marguí, E., Salvadó, V., Queralt, I. and Hidalgo, M. 2004. Comparison of three-stage sequential extraction and toxicity characteristic leaching test to evaluate metal mobility in mining wastes. *Analytica Chimica Acta* 524, 151-159.
- Marguí, E., Queralt, I., Cravalho, M.L. and Hidalgo, M. 2005a. Comparison of EDXRF and ICP-OES after microwave digestion for element determination in plant specimens from an abandoned mining area. *Analytica Chimica Acta* 549, 197-204.

## Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el Plan Nacional de Investigación Científica, Desarrollo e Innovación Tecnológica (Proyectos: PPO2001-2100-C04, CGL2004-05963-C04-03/HDI, CGL2007-66861-C4) y por el programa "Consolider Ingenio 2010" (Proyecto: CSD2006-00044).

## Referencias

Beckhoff, B., Kannigie er, B., Langhoff, N., Wedell, R. and Wolff, H. 2006. *Handbook of practical X-ray fluorescent analysis*. Springer-Verlag, Berlin.

- Marguí, E., Hidalgo, M. and Queralt, I. 2005b. Multielemental fast analysis of vegetation samples by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry: Possibilities and drawbacks. *Spectrochimica Acta Part B*, 60, 1363-1372.
- Marguí, E., Padilla, R., Hidalgo, M., Queralt, I. and Van Grieken, R. 2006. High-energy polarized-beam EDXRF for trace metal analysis of vegetation samples in environmental studies. *X-Ray Spectrometry*, 35, 169-177.
- Marguí, E. 2006. *Analytical methodologies based on X-ray fluorescence spectrometry (XRF) and inductively coupled plasma spectroscopy (ICP) for the assessment of metal dispersal around mining environments*. Doctoral Thesis. University of Girona.
- Marguí, E., Fontàs, C., Van Meel, K., Van Grieken, R., Queralt, I. and Hidalgo, M. 2008. High-Energy polarized beam energy dispersive X-ray fluorescence analysis combined with activated thin layers for Cd determination at trace levels in complex environmental liquid samples. *Analytical Chemistry*, 80, 2357-2364.
- Marguí, E. 2009. *Metal dispersal around mining environments. Basics, concepts and analytical methodologies*. VDM-Verlag, Germany (ISBN:978-3-639-13617-3).
- Marguí, E., Queralt, I. and Van Grieken, R. 2009a. Sample preparation for X-ray fluorescence analysis. In Mayers, R.A. (ed.), *Encyclopedia of analytical chemistry*. John Wiley & Sons.
- Marguí, E., Hidalgo, M. and Queralt, I. 2009b. Application of X-ray fluorescence spectrometry to metal determination and quantitation in vegetation material. *Trends in Analytical Chemistry* 28, 362-372.
- Marguí, E., Jurado, A., Pardini, G., Gispert, M., Hidalgo, M. and Queralt, I. 2009c. Application of EDXRF instrumentation in phytoremediation activities around metal mines. *Applied Spectroscopy* 63, 1396-1402.
- Marguí, E., Van Grieken, R., Fontàs, C., Hidalgo, M. and Queralt, I. 2010a. Preconcentration methods for the analysis of liquid samples by X-ray fluorescence techniques. *Applied spectroscopy reviews* 45, 179-205.
- Marguí, E., Queralt, I. and Hidalgo, M. 2010b. Analysis of inlet and outlet industrial wastewater effluents by means of benchtop total reflection X-ray fluorescence instrumentation. *Chemosphere* 80, 263-270.
- Prasad, M.N.V. and Hagemeyer, J. 1999. *Heavy metals stress in plants. From molecules to ecosystems*. Springer-Verlag, Berlin.
- Streli, C. 2006. Recent advances in TXRF. *Applied Spectroscopy Reviews*, 41, 473-489.
- Van Grieken, R. and Markowicz, A.A. 2002. *Handbook of X-ray spectrometry*. Marcel Dekker, Inc. New York.

Recibido: noviembre 2010

Revisado: enero 2011

Aceptado: febrero 2011

Publicado: abril 2011



## **ANEXO 1**

### **TRABAJO 10**

#### **Autores y año de publicación:**

Gonzalez-Fernandez, O ., Batista, M .J., A breu, M.M., Queralt, I., Carvalho, M .L. In press.

#### **Título:**

Elemental characterization of edible plants and soils in an abandoned mining region: assessment of environmental risk.

#### **Revista:**

X-Ray Spectrometry (Accepted, in press, DOI: 10.1002/xrs.1348)

**ISI impact factor:** 1.443 (2009) Q3 Spectroscopy

#### **Justificación y objetivos:**

El trabajo se centró en el estudio de la transferencia de metales tóxicos hacia plantas comestibles en áreas inmediatas a una zona de minería metálica abandonada (Mina de Sao Domingos, SE Portugal, Faja pirítica). Se utilizó combinación de diversas técnicas analíticas (EDXRF, WDXRF, ICP-MS, ICP-OES) para determinar el contenido total de metales en suelos y plantas. El estudio de transferencia se realizó mediante tres ensayos distintos de lixiviación (DIN 38414 -S4, extracción con acetato de amonio 1M y extracción con DTPA 0.005 M). La difracción de rayos X fue también utilizada para evaluar la mineralogía de los suelos y su influencia en la lixiviación de los diferentes metales.

#### **Conclusiones:**

Los resultados obtenidos muestran concentraciones de metales en las plantas que exceden los valores máximos permitidos para plomo y arsénico. El uso de diferentes procesos de extracción sugiere una elevada influencia de la composición mineralógica en los mecanismos de transferencia a la biota.



# Elemental characterization of edible plants and soils in an abandoned mining region: assessment of environmental risk

O. Gonzalez-Fernandez,<sup>a\*</sup> M. J. Batista,<sup>b</sup> M. M. Abreu,<sup>c</sup> I. Queralt<sup>a</sup> and M. L. Carvalho<sup>d</sup>

The chemical concentrations of 11 elements in 6 species of edible plants grown in 7 soils, developed in different gossanous materials of the abandoned mine area of Sao Domingos, in southern Portugal, was measured by energy dispersive X-ray fluorescence. The total fraction of elements in the soils from which the plants were sampled, was measured, using wavelength dispersive X-ray fluorescence. The elemental content in bioavailable fraction was obtained by using three different leaching tests: DIN 38414-S4, 1 M ammonium acetate and 0.005 M DTPA. Leachates were analyzed by Induced Coupled Plasma – Optical Emission Spectrometer (ICP-OES) and Induced Coupled Plasma – Mass Spectrometer (ICP-MS). The mineralogy of the same soils was evaluated by X-ray diffraction to identify the species present. The results show that levels in plants can be hazardous especially for Pb and As. Important concentrations of Fe and K were also observed. A different uptake was observed in the several plants for the different elements. The highest assimilation of metals was observed in sampling points containing soluble sulfate salts. Copyright © 2011 John Wiley & Sons, Ltd.

## Introduction

The mining industry has been an important activity of human societies since ancient times. Mining and smelting related to sulfide ore bodies exploitation cause environmental impacts due to the presence of huge amounts of metals that could be released into the environment during the mining and post-mining periods.<sup>[1–8]</sup> Once the mining activity has ceased, local populations tend to occupy the land or to farm in the vicinity of the mining areas. The waste rocks and tailings are often spread over the agricultural land and mix with productive soils. In consequence, these soils may reduce the productivity of cultivated products, forest and grazing land. An important variety of higher plant species are known to thrive in degraded mine soils in which other cultivated plants cannot survive. The tolerant or even accumulating plant species play a major role in the recovery of degraded mine soils.<sup>[9–11]</sup> In some places, polluted soils in the mining areas are used to produce vegetables, leading to potential impacts on the health of local residents via the uptake of heavy metals present in the soils.<sup>[12,13]</sup>

The mining region studied in this work, Sao Domingos, is located in Southeast Portugal (37°39'57"N to 37°40'40"N and 7°29'24"W to 7°30'26"W) in the Iberian Pyrite Belt. The presence of artifacts and megalithic monuments, similar to those existing near other mining areas related to the Copper and Bronze Ages, suggests that mining in Sao Domingos existed in pre-Roman times.<sup>[14]</sup> The copper was mined in surface ores, in supergene alteration of the volcanogenic massive sulfide deposit.

During the Roman period, mining reached important levels, with an estimated volume of more than 150 000 m<sup>3</sup> of ore having been extracted.

After the Roman period, the mines were abandoned until the 19th century, when activity resumed again as a result of the increase in industrial activity and improvements in mining and smelting techniques.

In 1859, the Mason & Barry Ltd. Company, constructed a mining village at Sao Domingos, and began extracting copper ore in 1863. The double use of copper sulfides, to both produce sulfuric acid and to obtain copper metal, resulted in different final uses of the ore, depending on copper quotation fluctuations. During this period 4 million tons of copper mineral were extracted. The construction of the fluvial mining port 'Pomarao' on the Guadiana River, and the railway construction connecting the mines to the port, show the great importance of this mining district. The extraction process produced enormous amount of waste which was deposited as mine tailings in the vicinity.

In the 20th century, the mine saw alternating periods of activity during the first 20 years, and again from 1960 to 1966 when it was definitively closed due to the exhaustion of the ore. The landscape in Sao Domingos is now a remarkable example of the severe alterations produced by industrial exploitation during more than 100 years. Nowadays, as a consequence of the lack of mining activity, the land is used for small rural economy activities, such as raising cattle, agriculture and kitchen gardens. These kitchen

\* Correspondence to: O. Gonzalez-Fernandez, Laboratory of X-ray Analytical Applications, Institute of Earth Sciences "Jaume Almera"-CSIC, Lluís Sole i Sabaris, s/n, 08032 Barcelona, Spain. E-mail: ogonzalez@ija.csic.es; balbrotox@hotmail.com

a Laboratory of X-ray Analytical Applications, Institute of Earth Sciences "Jaume Almera"-CSIC, Lluís Sole i Sabaris, s/n, 08032 Barcelona, Spain

b INETI, Estrada da Portela, Zambujal, Apartado 7586, 2721-866 Alfragide, Portugal

c Department Ciências do Ambiente, Instituto Superior de Agronomia, Tapada da Ajuda, 1349-017 Lisboa, Portugal

d Centro de Física Atomica e Departamento de Física da Universidade de Lisboa, Av. Prof. Gama Pinto, 21649-003 Lisboa, Portugal

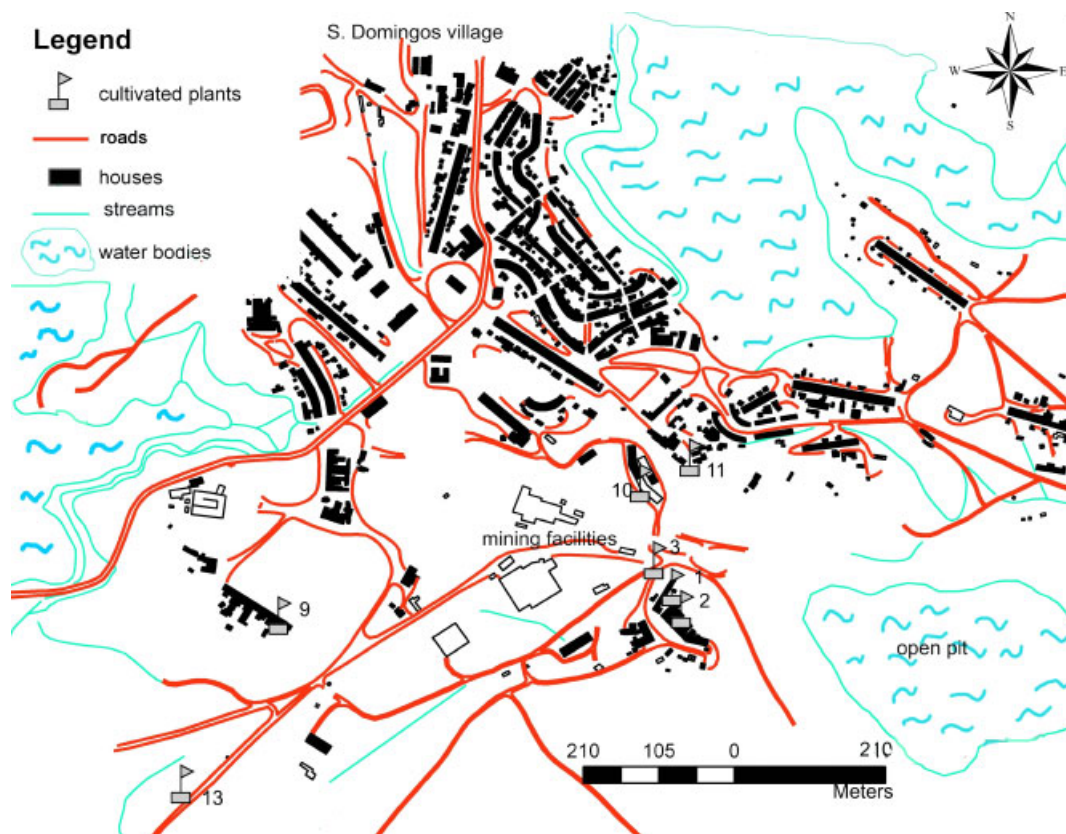


Figure 1. Map of the sampling points in the Sao Domingos mine zone.

gardens in some cases are in the same areas where mining wastes were deposited during the mining.

The primary mineralization of the area is formed by massive sulfides, essentially pyrite, sphalerite, chalcopyrite, galena and sulfosalts. Gossanous terrains, where some plants may grow, result from the oxidation of the massive sulfides by a supergenic alteration process, and have high concentrations of metals. The oxidation of the mining wastes of massive sulfide mineralizations produces secondary hydroxide and sulfate minerals, including goethite, jarosite; in some conditions, soluble sulfate minerals such as melanterite, copiapite and coquimbite were also produced.<sup>[15,16]</sup>

In the present study, the concentrations of some major and trace elements (S, K, Ca, Mn, Fe, Cu, Zn, As, Rb, Sr and Pb) were determined in 6 species of edible plants. These were sampled, together with the soils in which they grew, in kitchen gardens and cultivated land in the vicinity of the Sao Domingos mine. The aim of this study was to observe the possible transfer of these elements from soils to plants, as well as the importance of mineralogical factors in the accumulation in edible plants of some of these elements which are toxic in high quantities.

## Materials and Methods

### Sample collection

In this study, 17 samples of 6 different plant species were sampled from different kitchen gardens in the vicinity of Sao Domingos. These species consisted of cabbage (*Brassica oleracea*), parsley (*Petroselinum crispum*), thyme (*Thymus vulgaris*), mentha (*Mentha sylvestris*), Chinese-parsley (*Coriandrum sativum*) and grass, were

grown in soils formed on the top of a gossan substrate, which were also sampled for the analysis of their elemental content and the availability of the different elements. The location of the sampling points is shown in Fig. 1.

### Plant analysis procedure

The different vegetable samples were washed several times with tap water followed by distilled water, and air dried at room temperature in a clean environment. The shoots of a plant sample were next reduced to powder using a mortar. Three sub-samples of each powdered plant were then pressed into pellets of 2.0 cm diameter without any chemical treatment. Each pellet was glued on a mylar film, attached to a sample holder and placed directly in the X-ray beam of an energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF) spectrometer for elemental determination.

The spectrometer used for the multi-element measurements of the plants was a self-constructed system based on a Philips X-ray generator (PW 1140/00/60 3 kV), and consisted of an X-ray tube with tungsten as its primary excitation target and a changeable secondary molybdenum target. With this arrangement it is possible to obtain a monochromatic source, while selecting the secondary target in order to get the best excitation conditions for a specific sample. The X-ray tube, the secondary target and the sample are in a triaxial geometry, which reduces the background using the polarization of the incident X-ray beam. To reduce the background and improve the detection limits, some special details were taken into account. A silver absorber was placed between the primary X-ray beam and the secondary target to absorb the low energy side of the bremsstrahlung, which does not contribute to ionizing the secondary target, but produce diffusion radiation which increases



the background. The other important feature of the system is two collimators of silver, to precisely define the directions of the secondary beam impinging on the sample, and the direction of the beam penetrating into the detector. For further reduction of the background of the fluorescence spectra, special attention was paid to the collimation of the detection beam by using a pair of 1 mm silver collimators at a distance of 15 mm from each other. The diameters of collimation were such that only the active area of the detector was irradiated.

The characteristic radiation emitted by the elements present in the sample was detected by a Si(Li) detector with an energy resolution of 130 eV at 5.9 keV. The X-ray generator was operated at 50 kV and 20 mA; a typical acquisition time of 1000 s was used.

Quality control results were obtained using the quantitative calculations made with the fundamental parameters method<sup>[17]</sup> for three certified reference materials (CRMs) of bush branches and leaves (GBW07603, GBW07604 and GBW07605 from the National Research Centre for CRMs of China). Each sample was measured three times and the mean value and the standard deviation were calculated. A comparison of the certifications and experimental results for CRMs is reported in Table 1 for the different elements investigated, and indicate a good agreement between the two. In Table 2 the elemental content for these elements are shown for all studied plants.

### Soil analysis procedure

#### *pH and total metal content*

The soil samples were dried for 24 h at 60 °C and passed through a 2 mm sieve. Samples of 5 g of each were used to measure the pH (pH-meter WITW ph 330 after 15 min of mixing) following the potentiometric method which uses a water–soil relationship of 1 : 2.5.<sup>[18]</sup>

For the elemental analysis, 5 g of each sample was homogenized in an agate mortar and mixed with 0.4 g of Elvacite as a binder. A 4 cm diameter pellet was then obtained by pressing the sample at 20 t/cm<sup>2</sup> for 1 min to ensure that the surface of the sample was completely smooth.

The analysis was performed using a commercial wavelength dispersive X-ray fluorescence (WDXRF) spectrometer (Bruker S4 Explorer) equipped with a Rh anticathode X-ray tube (1 kW power: 20–50 kV voltage, 50–20 mA intensity), four analyzer crystals (OVO-B, OVO-55, LiF 200 and pentaerythrite), a flow proportional counter for light element detection, and a scintillation counter for heavy elements. This equipment allows the determination of a wide analytical range of elements (from B to U) with a typical measuring time of 20–60 s per element. The energy resolution and efficiency of each analytical line were determined by the collimator aperture and analyzer crystal used (e.g. the energy resolution for the Cu K<sub>α</sub> line was 40 eV). Analysis was made in a vacuum atmosphere, and the conditions of measurement for each element are shown in Table 3.

Each soil sample was analyzed to obtain a spectra which identified the elements present. Quantification of the present elements was made by a standardless analysis method, using the software linked to the equipment (Spectra Plus/Bruker-AXS). The results are presented in Table 4.

### Mineralogical analysis procedure

The mineralogical composition of the different soils was determined by a 2.2 kW X-ray diffractometer (Bruker-AXS D-5005) using

**Table 1.** Comparison of measured and certified concentrations (μg.g<sup>-1</sup>) of the standard reference materials

CRM code	S	K	Ca	Mn	Fe	Cu	Zn	As	Rb	Sr	Pb
GBW07603	Certified	7300 ± 400	16 800 ± 600	61 ± 3	1070 ± 40	6.6 ± 0.4	55 ± 2	1.25 ± 0.1	4.5 ± 0.2	246 ± 10	47 ± 2
	EDXRF	6100 ± 300	15 000 ± 500	61 ± 1	920 ± 50	7.0 ± 0.1	52 ± 1	2.4 ± 0.9	5 ± 3	230 ± 5	50 ± 2
GBW07604	Certified	3500 ± 300	18 100 ± 700	45 ± 2	274 ± 10	9.3 ± 0.5	37 ± 1	0.37 ± 0.06	7.6 ± 0.9	154 ± 5	1.5 ± 0.2
	EDXRF	3100 ± 300	18 280 ± 1100	50 ± 6	263 ± 9	10.0 ± 0.3	37 ± 1	2 ± 1	8.9 ± 0.3	148 ± 8	2.0 ± 0.5
GBW07605	Certified	2450 ± 150	4300 ± 200	1240 ± 40	264 ± 10	17.3 ± 1.0	26.3 ± 0.9	0.28 ± 0.03	74 ± 4	15 ± 1	4.4 ± 0.5
	EDXRF	2000 ± 250	3800 ± 180	1225 ± 30	247 ± 10	20 ± 1	28 ± 1	2 ± 1	80 ± 3	16 ± 1	5 ± 1

CRM, certified reference material.

**Table 2.** Elemental concentrations of the edible plants of the Sao Domingos mining district (in  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  dry weight)

Sample point	Plant species	S	K	Ca	Mn	Fe	Cu	Zn	As	Rb	Sr	Pb
15	<i>Brassica oleracea</i>	2100 ± 1650	12 350 ± 2900	7700 ± 1800	29 ± 4	42 ± 5	5.0 ± 1.5	15.0 ± 0.5	7 ± 2	8 ± 2	25 ± 3	10 ± 2
	<i>Petroselinum crispum</i>	2200 ± 325	16 850 ± 1100	7700 ± 1600	15 ± 2	170 ± 60	6.9 ± 0.3	50 ± 5	3 ± 2	20 ± 4	30 ± 3	20 ± 5
	<i>Thymus vulgaris</i>	1400 ± 130	7990 ± 1095	6000 ± 300	18 ± 2	700 ± 30	15 ± 1	50 ± 6	2.2 ± 0.2	4 ± 2	20 ± 3	30 ± 1
	<i>Mentha sylvestris</i>	1250 ± 160	10 830 ± 1480	3600 ± 200	29 ± 1	950 ± 150	15.0 ± 0.9	40 ± 4	5.2 ± 0.2	6.7 ± 0.9	20 ± 3	30 ± 6
25	<i>Brassica oleracea</i>	3500 ± 1600	9730 ± 650	20 600 ± 4050	21 ± 5	40 ± 5	3.5 ± 1.0	25 ± 1	1.8 ± 0.7	3.4 ± 0.5	55 ± 9	8 ± 1
	<i>Mentha sylvestris</i>	1800 ± 195	18 000 ± 2190	4050 ± 640	14 ± 2	400 ± 100	9.8 ± 0.8	35 ± 2	3.8 ± 0.9	8.0 ± 0.8	15 ± 2	25 ± 2
	<i>Coriandrum sativum</i>	1790 ± 650	21 330 ± 630	3800 ± 350	13.0 ± 0.6	80 ± 10	7.1 ± 0.6	25 ± 3	7 ± 2	8.1 ± 0.8	12.0 ± 0.4	10 ± 1
35	Grass	1400 ± 150	13 200 ± 990	1385 ± 25	37 ± 12	60 ± 20	6.6 ± 0.6	20 ± 8	6.1 ± 0.4	15 ± 1	6.4 ± 0.5	15 ± 4
95	<i>Petroselinum crispum</i>	4950 ± 1550	21 600 ± 850	25 050 ± 950	70 ± 3	450 ± 10	7.8 ± 0.7	85 ± 2	25.0 ± 0.8	30 ± 3	60 ± 5	60 ± 5
	<i>Coriandrum sativum</i>	2720 ± 1150	49 900 ± 4750	13 990 ± 1400	30 ± 5	285 ± 45	8.1 ± 0.5	40 ± 1	12 ± 1	20 ± 2	20 ± 2	35 ± 4
105	<i>Petroselinum crispum</i>	3700 ± 270	23 260 ± 1375	16 350 ± 140	56 ± 5	210 ± 15	7.1 ± 0.5	45.0 ± 0.6	8.0 ± 0.6	20.0 ± 0.4	40 ± 2	20 ± 1
	<i>Mentha sylvestris</i>	2300 ± 270	29 320 ± 670	9200 ± 125	73 ± 4	565 ± 20	17.0 ± 0.3	45.0 ± 0.9	20.0 ± 0.2	25.0 ± 0.5	40.0 ± 0.5	60 ± 1
	<i>Coriandrum sativum</i>	3850 ± 450	38 650 ± 3150	9550 ± 300	50 ± 2	250 ± 75	8.0 ± 0.9	45 ± 4	10 ± 4	30.0 ± 0.2	20.0 ± 0.4	25 ± 11
115	<i>Petroselinum crispum</i>	2700 ± 800	44 300 ± 3200	10 600 ± 850	25 ± 2	170 ± 10	8.7 ± 0.8	120 ± 4	5 ± 2	25 ± 2	25 ± 2	20 ± 3
	<i>Mentha sylvestris</i>	1900 ± 330	30 100 ± 1050	9250 ± 650	31 ± 1	400 ± 25	15.0 ± 0.3	35.0 ± 0.8	15 ± 1	8.0 ± 0.4	15 ± 1	30 ± 2
	<i>Coriandrum sativum</i>	1600 ± 140	34 550 ± 4200	4250 ± 300	14 ± 2	90 ± 10	6.8 ± 0.4	60 ± 4	1.4 ± 0.9	30.0 ± 0.4	20.0 ± 0.8	20 ± 4
135	Grass	2550 ± 300	24 700 ± 1150	2800 ± 120	17.0 ± 0.8	35 ± 2	8.5 ± 0.6	30 ± 1	6 ± 2	15.0 ± 0.5	5.2 ± 0.1	4.6 ± 0.4

The standard deviation of elements comes from three replicates of each sample.

**Table 3.** WDXRF experimental conditions for each of the studied elements

Z	Element	Line	Crystal	Detector	Collimator (°)	kV	mA
11	Na	K	OVO-55 <sup>a</sup>	FPC	0.46	20	50
12	Mg	K	OVO-55 <sup>a</sup>	FPC	0.46	20	50
13	Al	K	PET	FPC	0.46	20	50
15	P	K	PET	FPC	0.46	20	50
16	S	K	PET	FPC	0.46	20	50
19	K	K	LiF200 <sup>a</sup>	FPC	0.46	20	50
20	Ca	K	LiF200 <sup>a</sup>	FPC	0.46	20	50
25	Mn	K	LiF200 <sup>a</sup>	SC	0.23	50	20
26	Fe	K	LiF200 <sup>a</sup>	SC	0.23	50	20
27	Co	K	LiF200 <sup>a</sup>	SC	0.23	50	20
30	Zn	K	LiF200 <sup>a</sup>	SC	0.23	50	20
33	As	K	LiF200 <sup>a</sup>	SC	0.23	50	20
38	Sr	K	LiF200 <sup>a</sup>	SC	0.23	50	20
82	Pb	L	LiF200 <sup>a</sup>	SC	0.23	50	20

Counting time (min/step) = 0.1.

FPC, flow proportional counter; PET, pentaerythrite; SC, scintillator counter.

<sup>a</sup> OVO-55: W/Si multilayer, LiF200: lithium fluoride.

Cu K<sub>α</sub> radiation. The diffraction pattern was acquired from 4 to 60° of 2θ with a step of 0.05°. The mineral phases present in the soil samples were identified using the Eva program (Bruker-AXS, GmbH) provided by Bruker-AXS with the diffractometer. The results are displayed in Table 5.

### Extraction procedures

The soil samples were subjected to several single extraction procedures (leaching tests) based on aqueous or acidic extractions. These tests are widely accepted as analytical tools for evaluating environmental risks in national and international legislation. Leaching tests are applied to waste materials to provide information about the release of specific components under reference conditions, or under conditions that may simulate the actual field situation under consideration.

Subsequently, this information is usually used for risk assessment of these wastes when they are deposited in a landfill, or to characterize and classify them in terms of risk. The most used single extraction procedures are the DIN 38414-S4 German leaching test<sup>[19]</sup> for evaluating the easily soluble metals, the extraction with diethylene triamine pentaacetic acid (DTPA) to study the metals bioavailability<sup>[20,21]</sup> and the ammonium acetate extraction for the oxidizable fraction evaluation.

#### DIN 38414-S4

The DIN 38414-S4 method is a standard for the leaching of metals from solid wastes. This method gives the leachate contents of different elements after the waste is immersed in water for 24 h. The procedure is simple, and water ratio 1:10 was used. The samples were next rotated at 30 ± 2 rpm for 24 h in a rotary agitator, with the pH and conductivity measured after 15 min of agitation and after 24 h. Finally, the samples were vacuum filtrated using a 0.45 μm membrane filter (Millipore), and the filtrate stored at 4 °C for later analysis.

#### Diethylene triamine pentaacetic acid

This method provides an idea of the bioavailability of metals present in soils for plants in weakly acidic environments.<sup>[22]</sup> The procedure consists of combining 2 g of each soil sample with 50 ml of DTPA 0.005 M (with pH adjusted to 7.6). The samples were shaken using a rotary agitator at 20 rpm for 6 h, then centrifuged at 3000 rpm for 10 min; the extract was filtered using a 0.45 μm membrane filter (Millipore), acidified with HNO<sub>3</sub>, and stored at 4 °C.

#### Ammonium acetate

Ammonium acetate extraction is usually used in some sequential extraction procedures as the second or third step<sup>[23]</sup> in evaluating the oxidizable fraction. In this case the interest is to observe the metal content in the oxidizable fraction, because the oxidizable fraction as well as the existing metals is essential, because of the existence of large quantity of sulfides. For this procedure, 2 g of each soil sample were mixed with 50 ml of a 1 M solution of ammonium acetate. The samples were shaken using a rotary agitator at 20 rpm for 6 h, centrifuged at 3000 rpm for 10 min, and filtered using a 0.45 μm membrane filter (Millipore). The extract was acidified with HNO<sub>3</sub> and stored at 4 °C for later analysis.

An analysis of each extract was made for the 11 elements previously studied in the plants. The trace elements Mn, Cu, As, Rb, Sr and Pb were analyzed by ICP-MS (Thermo Instruments, X-series 2); the elements S, K, Ca, Fe and Zn, present in higher concentrations, were determined by ICP-OES (Liberty Varian, Series II). The results are presented in Table 6.

## Results and Discussion

### Plant analysis

The macro- (S, K, Ca), micro- (Mn, Fe, Cu, Zn, As) and non-essential (Rb, Sr, Pb) elements determined in bulk plants by EDXRF are displayed in Table 2.

The S content has a stable behavior in all analyzed plants (with a variation coefficient, VC = 40%) and the absolute values are not very pronounced considering the sulfur mineralization of the zone (Table 5). The K concentrations exceed the normal values reported by Reeves and Baker<sup>[24]</sup> (5000–20 000 mg·kg<sup>-1</sup>), especially at sampling points 9, 10, 11 and 13.

The elemental content of some non-essential and microelements in edible plants is essential because of their toxicity both for plants and humans, especially when high intake levels are involved.<sup>[25]</sup> The intake of these elements depends on the species and the parent soil of the crop.<sup>[26–29]</sup> In the present study, it is important to comment on the Fe concentrations. According to Reeves and Baker<sup>[24]</sup> normal values of Fe in plants, range from 60 to 600 mg·kg<sup>-1</sup>. In the present study, only two samples (*T. vulgaris* and *M. sylvestris*) from sampling point 1 exceed these values (Table 2). These two species always present the highest values, at each sampling point, for the concentrations of Fe, Cu, Pb and As. These metals are usually dissolved in acidic environments, and odorous plants like *T. vulgaris* and *M. sylvestris* tend to have an acidic pH in their xylem and to absorb these elements.

In contrast to the above metals, Zn presents a more homogeneous concentration for all the plants, with the exception of *P. crispum* which seems to have higher concentrations than the

**Table 4.** Elemental concentrations ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )  $\pm$  10% and pH values, of soils collected in the Sao Domingos mining region

	S	K	Ca	Mn	Fe	Cu	Zn	As	Rb	Sr	Pb	pH 1:2.5
1S	3610	28 800	92 235	1220	74 300	545	405	320	120	180	1115	8.64
2S	2320	35 940	16 300	290	70 000	310	290	420	140	160	950	8.22
3S	9360	7470	2430	180	239 130	300	155	7400	35	95	17 450	6.40
9S	12 560	9710	16 090	1170	155 880	470	225	7570	55	160	18 565	7.60
10S	5720	20 420	47 760	4530	98 980	690	755	2990	80	280	7280	7.65
11S	7800	19 000	29 170	1125	114 915	620	435	5115	70	240	12 810	7.42
13S	6560	27 050	32 030	2185	77 870	680	575	1290	110	250	3260	7.45
Mean	4960	14 470	31 560	1570	103 100	330	300	2630	58	126	6500	7.63
Standard deviation	6680	18 900	52 560	2560	122 900	340	400	4280	70	143	10 450	0.70
Minimum	2	2.1	1.1	1	2	3.2	1.9	1.1	2.3	3	1.2	6.40
Maximum	12 560	35 940	92 235	4534	239 130	687	753	7570	137	283	18 565	8.64
VC (%)	135	131	167	163	119	103	131	163	121	113	161	9

The precision of pH values is  $\pm 0.05$ .  
VC, variation coefficient.

**Table 5.** Mineral phases identified by XRD in the different sampled soils

Simple	Quartz	Illite	Chlorite	Microcline	Kaolinite	Calcite	Jarosite	Hematite	Goethite	Coquimbite
1S	x	x	x	x	–	x	–	x	–	–
2S	x	x	x	x	–	x	–	x	x	–
3S	x	x	–	–	–	–	x	x	x	–
9S	x	x	–	x	x	–	x	x	x	x
10S	x	x	–	x	x	x	x	x	x	–
11S	x	x	–	x	x	x	x	x	x	–
13S	x	x	–	x	x	x	x	x	x	–

other species ( $48 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  in sampling point 1,  $8 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  in sampling point 9, and  $120 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  in sampling point 11). The Zn concentrations are not very high and are covered by the normal range for plants ( $20\text{--}400 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) established in Reeves and Baker.<sup>[24]</sup> Copper presents similar results, with the concentrations also in the normal range cited by Reeves and Baker<sup>[24]</sup> ( $5\text{--}25 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ). Furthermore, the maximum values do not exceed those established by World Health Organization (WHO)<sup>[30]</sup> for raw plants. Finally, Rb and Sr concentrations in plants are within the normal values. The concentrations of trace metals in all of the plant samples, with the exception of Pb and As, are similar to the normal values for control samples reported by Reeves and Baker<sup>[24]</sup> and Kabata-Pendias and Pendias.<sup>[31]</sup> These values are displayed in Fig. 2, with Pb and As presenting concentrations between 4.6 and  $60.9 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  for some species. The maximum Pb concentration was observed in *M. sylvestris*; the As levels ranged from 1.4 to  $22.9 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , with the maximum recorded in *M. sylvestris* from sampling point 1. As and Pb are among the most toxic metals observed in Sao Domingo soils. The WHO<sup>[30]</sup> establishes maximum allowed concentration levels in raw plant materials of 1 and  $10 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  for As and Pb, respectively. Almost all of the samples collected in this study exceed the level established for As, and all except *B. oleracea* and some samples of *C. sativum* and grass exceed the allowed levels for Pb. Furthermore, from Fig. 2, we can observe that *M. sylvestris* has the highest accumulation levels for all sampling sites, while *B. oleracea*, together with grass, present the lowest levels. Grass is not directly important for humans, but it is very important for cattle. *C. sativum* and *P. crispum* present similar behaviors except at sampling point 9,

where the latter shows slightly higher concentrations. However, according to Mohamed *et al.*<sup>[32]</sup> these values seem to be tolerated by plants.

### Soil analysis

The measured elemental concentrations in soil samples are listed in Table 4. In this Table some descriptive statistics parameters, such as mean, maximum, minimum, standard deviation and VC are also indicated.

The VC is the simplest index of variability, and allows identification of the most changing variables which explain the processes occurring in soils. Wilding and Drees<sup>[33]</sup> examined a range of characteristics and place them into three arbitrary categories: least variable ( $VC < 15\%$ ), moderate ( $VC = 15\text{--}35\%$ ), and most variable ( $VC > 35\%$ ). A matrix correlation for the eleven elements in the soil analysis is presented in Table 7.

Absorption coefficients (soil–plant coefficient transfer and bioconcentration coefficient<sup>[34,35]</sup>) were estimated from the soil–plant relationship. The soil–plant transfer coefficient ( $TC = \text{element concentration in plant}/\text{total soil element content}$ ) evaluates the transference of an element from soil to plant, and represents the capacity of a species to accumulate the element. Most plants have a  $TC < 1$  for trace elements (heavy metals and metalloids). However, there are a few plant species that can be considered accumulators when  $TC > 1$ . This coefficient can also be an indirect indicator of the soil bioavailable fraction of the element. In the present study *B. oleracea* is the only plant with  $TC > 1$  (Table 8).

**Table 6.** Elemental concentrations obtained from the different liquid extraction procedures using ICP-MS and ICP-OES

	S		K		Ca		Mn		Fe		Cu		Zn		As		Rb		Sr		Pb	
	Abs <sup>a</sup>	%	Abs	%	Abs	%	Abs	%	Abs	%	Abs	%	Abs	%	Abs	%	Abs	%	Abs	%	Abs	%
1S	DIN	20	0.59	UDL	185	0.20	0.10	0.01	2.5	0.00	0.37	0.07	0.6	0.15	0.46	0.14	0.04	0.03	0.5	0.25	0.12	0.01
	AC	100	2.78	400	1.40	10.30	10	0.72	1.1	0.00	3.5	0.64	2.4	0.60	3.4	1.06	0.7	0.61	10	6.55	0.49	0.04
	DTPA	90	2.53	335	1.16	3940	4.28	95	7.79	0.69	70	12.60	45	11.38	20	5.73	0.7	0.60	6.3	3.56	55	5.14
2S	DIN	50	2.25	UDL	215	1.33	0.04	0.01	3.8	0.01	0.54	0.17	0.6	0.21	0.41	0.10	0.06	0.04	0.7	0.42	0.20	0.02
	AC	120	5.16	815	2.27	6200	38.09	20	6.49	1.8	2.5	0.81	4.9	1.69	1.8	0.42	0.6	0.44	15	8.38	0.8	0.08
	DTPA	140	6.01	550	1.53	3935	24.18	88	30.86	0.42	40	12.77	75	25.96	10	2.74	0.6	0.40	10	6.30	50	5.26
3S	DIN	20	0.21	UDL	65	2.60	UDL	-	10	0.00	0.32	0.11	0.5	0.33	1.2	0.02	0.04	0.12	0.4	0.43	1.4	0.01
	AC	35	0.37	245	3.28	950	39.20	20	10.93	0.7	0.7	0.23	2.8	1.82	1.2	0.02	0.33	0.95	2.8	3.01	15	0.07
	DTPA	55	0.57	130	1.73	1095	45.03	50	27.83	0.09	15	4.55	25	16.30	30	0.42	0.29	0.85	3.3	3.54	115	0.67
9S	DIN	25	0.20	UDL	230	1.42	0.09	0.01	7.3	0.00	0.40	0.08	0.30	0.13	1.6	0.02	n.d	n.d	0.7	0.40	1.8	0.01
	AC	50	0.41	145	1.50	4430	27.56	20	1.53	0.31	2.1	0.44	1.8	0.81	3.3	0.04	0.21	0.39	10	7.18	0.7	0.00
	DTPA	75	0.59	110	1.11	3790	23.58	115	9.99	0.16	50	10.67	35	15.77	50	0.68	0.21	0.38	10	6.48	70	0.38
10S	DIN	25	0.40	UDL	210	0.44	0.42	0.01	8.4	0.01	0.6	0.08	0.45	0.06	1.2	0.04	0.07	0.09	0.7	0.24	0.9	0.01
	AC	55	0.93	535	2.62	7555	15.84	15	0.36	0.8	3.8	0.56	7.6	1.01	3.6	0.12	0.7	0.96	20	7.78	0.45	0.01
	DTPA	75	1.29	390	1.92	4140	8.68	290	6.42	0.83	130	18.73	165	21.91	35	1.20	0.7	0.86	15	4.58	190	2.64
11S	DIN	50	0.61	UDL	260	0.89	0.05	0.00	5.1	0.00	0.9	0.14	0.27	0.06	3.1	0.06	0.11	0.15	1.4	0.58	0.9	0.01
	AC	55	0.69	1545	8.12	6120	21.01	25	2.18	1.01	5.1	0.81	6.6	1.52	10	0.20	1.1	1.57	15	6.38	1.2	0.01
	DTPA	90	1.13	1070	5.63	3920	13.45	185	16.33	0.42	105	16.91	105	24.69	75	1.42	1.02	1.43	10	4.07	155	1.22
13S	DIN	25	0.35	UDL	285	0.89	0.17	0.01	4.7	0.01	0.8	0.12	0.28	0.05	0.9	0.07	n.d	n.d	0.6	0.24	0.16	0.00
	AC	65	0.98	325	1.20	8490	26.54	20	0.98	1.7	6.5	0.96	5.4	0.94	4.3	0.33	0.8	0.76	15	6.59	0.15	0.00
	DTPA	90	1.40	280	1.03	3890	12.16	255	11.61	1.15	180	26.70	115	20.11	55	4.37	0.8	0.73	7.2	2.89	85	2.63

n.d., not detected; %, percentage with respect to the soils concentrations, extraction factor; UDL, under detection limit.

<sup>a</sup> Abs, absolute values (in  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ).

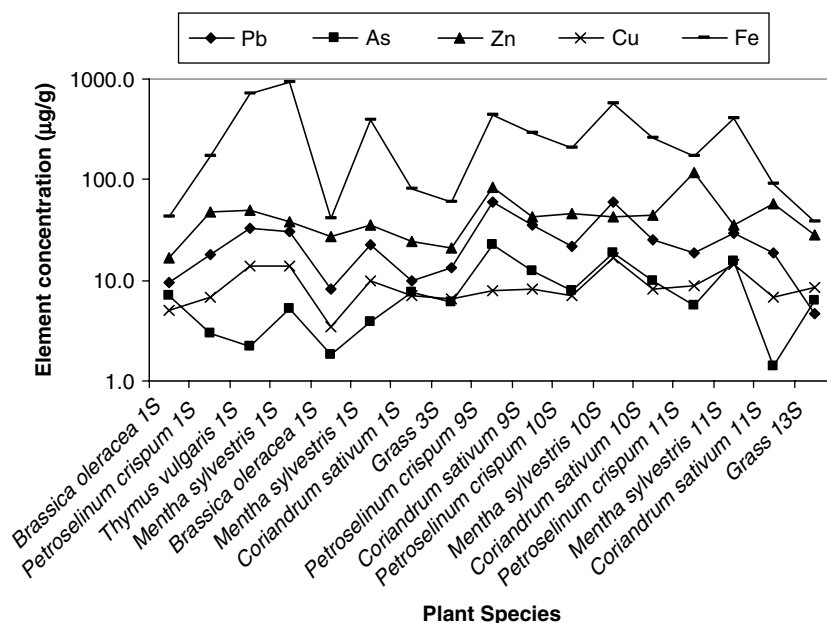


Figure 2. Metal concentrations (in  $\mu\text{g g}^{-1}$ ) in the different plant samples collected in the Sao Domingos mine zone.

Table 7. Matrix correlation of element concentrations in soils for  $p < 0.05$

	S	K	Ca	Mn	Fe	Cu	Zn	As	Rb	Sr	Pb
S	1.00										
K	<b>-0.91</b>	1.00									
Ca	-0.50	0.44	1.00								
Mn	-0.09	0.05	0.36	1.00							
Fe	0.72	<b>-0.89</b>	-0.59	-0.34	1.00						
Cu	-0.03	0.12	0.50	<b>0.78</b>	-0.49	1.00					
Zn	-0.36	0.35	0.47	<b>0.91</b>	-0.60	<b>0.87</b>	1.00				
As	<b>0.92</b>	<b>-0.96</b>	-0.61	-0.20	<b>0.88</b>	-0.24	-0.48	1.00			
Rb	<b>-0.85</b>	<b>0.99</b>	0.47	0.00	<b>-0.89</b>	0.10	0.28	<b>-0.95</b>	1.00		
Sr	-0.23	0.33	0.37	<b>0.83</b>	-0.64	<b>0.92</b>	<b>0.94</b>	-0.39		1.00	
Pb	<b>0.93</b>	<b>-0.96</b>	-0.59	-0.19	<b>0.86</b>	-0.22	-0.47	<b>1.00</b>	<b>-0.95</b>	-0.37	1.00

The bioconcentration coefficient ( $BC = \text{plant elemental content}/\text{element bioavailable soil fraction}$ ) reflects the plant capacity to absorb the element from the soil when it occurs in an available form (water soluble or water soluble plus exchangeable), as determined after soil chemical extraction using an appropriate solution. In this case the bioconcentration coefficients were determined using Milli-Q water (BC1), ammonium acetate (BC2) and DTPA (BC3) as extracting solutions. Considering only trace elements, and in the absence of phytotoxicity, a  $BC3 > 1$  represents the level of plant tolerance for a potential toxic element.

For the majority of the elements a significant variability ( $VC > 35\%$ ) is observed. This can be explained by taking into account the diversity of wastes and transformation processes that these soils have experienced since their initial mineralogy and elemental content. Another factor that usually plays an important role in the metal mobility is the pH. However, in this case this is not particularly important, as the measured pH are nearly neutral and with little variation (Table 4).

Regarding the metal contents, it is important to note the high concentrations of Fe and Pb in the different soils, which reach

more than 20% in weight for Fe (sample 3S) and 1% in weight for Pb (soil samples 3S and 9S). This is usual because of the typical mineralization in this zone, with enormous quantities of pyrite and Pb in this mineralization. This is also confirmed by the correlation matrix shown in Table 7, where a strong correlation between S and metals such as Fe, As and Pb is clearly observed.

### Mineralogical analysis

The X-ray diffraction (XRD) data contribute to better understanding the elemental content in plants and soils. The important correlation between S and some metals such as Fe, As and Pb in the soils is confirmed by the mineralogy. These elements are present as oxides, oxyhydroxides and/or oxyhydroxysulfates, mainly of Fe (e.g. jarosite, hematite, goethite and coquimbite as seen in Table 5) which are produced as an alteration of the original gangue material.<sup>[36,37]</sup>

Concerning the plants, the maximum value for K is observed at the sampling points where jarosite was detected by the XRD analysis (Table 5). The presence of jarosite can stimulate the release

**Table 8.** Soil-plant transfer coefficients: TC ([plant]/[total soil]) and bioconcentration coefficients: BC1 ([plant]/[leachate solution fraction DIN38414-S4]; BC2 ([plant]/[Ammonium acetate soil extraction]); BC3 ([plant]/[DTPA soil extraction]) for the analyzed edible plants of Fe, Cu, Zn, As, Pb, S, K, Ca and Mn ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )

Sample point	Plant species	S			Mn			Fe			Cu			Zn			As			Pb									
		TC	BC1	BC2	BC3	TC	BC1	BC2	BC3	TC	BC1	BC2	BC3	TC	BC1	BC2	BC3	TC	BC1	BC2	BC3	TC	BC1	BC2	BC3				
15	<i>Brassica oleracea</i>	0.58	98	21	23	0.024	288	3.3	0.30	0.001	17	38	0.08	0.009	14	1.4	0.07	0.04	28	6.9	0.37	0.022	15	2.1	0.38	0.009	80	19	0.17
	<i>Petroselinum crispum</i>	0.62	104	22	24	0.012	151	1.7	0.16	0.002	69	155	0.34	0.013	19	2.0	0.10	0.12	80	20	1.05	0.009	6	0.9	0.16	0.016	151	37	0.32
	<i>Thymus vulgaris</i>	0.39	65	14	15	0.015	180	2.0	0.19	0.009	280	630	1.37	0.025	37	3.9	0.20	0.12	83	20	1.08	0.007	5	0.7	0.12	0.029	269	65	0.56
	<i>Mentha sylvestris</i>	0.35	59	13	14	0.024	292	3.3	0.31	0.013	377	848	1.84	0.026	38	4.1	0.21	0.10	64	16	0.83	0.016	11	1.5	0.29	0.027	255	62	0.54
25	<i>Brassica oleracea</i>	1.52	67	29	25	0.073	521	1.1	0.24	0.001	11	23	0.14	0.011	6	1.4	0.09	0.09	45	5.5	0.36	0.004	4	1.0	0.16	0.009	42	10	0.17
	<i>Mentha sylvestris</i>	0.77	34	15	13	0.047	338	0.7	0.15	0.006	104	224	1.35	0.032	18	3.9	0.25	0.12	59	7.3	0.47	0.009	9	2.2	0.34	0.024	115	29	0.46
	<i>Coriandrum sativum</i>	0.77	34	15	13	0.045	323	0.7	0.15	0.001	21	45	0.27	0.023	13	2.8	0.18	0.09	41	5.0	0.33	0.018	18	4.2	0.65	0.01	50	12	0.20
35	Grass	0.15	71	40	26	0.207	-	1.9	0.74	-	6	89	0.27	0.022	21	9.4	0.48	0.14	42	7.6	0.86	0.001	5	5.0	0.20	0.001	9	1	0.12
95	<i>Petroselinum crispum</i>	0.39	194	95	67	0.06	783	3.9	0.60	0.003	61	1409	1.74	0.017	20	3.8	0.16	0.37	279	46	2.36	0.003	15	6.9	0.44	0.003	34	85	0.85
	<i>Coriandrum sativum</i>	0.22	107	52	37	0.026	335	1.7	0.26	0.002	39	909	1.12	0.017	20	3.9	0.16	0.19	141	23	1.20	0.002	8	3.7	0.24	0.002	20	50	0.50
105	<i>Petroselinum crispum</i>	0.64	163	70	50	0.012	132	3.4	0.19	0.002	25	261	0.25	0.01	12	1.9	0.06	0.06	101	6.0	0.28	0.003	7	2.2	0.22	0.003	25	48	0.11
	<i>Mentha sylvestris</i>	0.40	101	43	31	0.016	173	4.4	0.25	0.006	67	708	0.69	0.025	29	4.4	0.13	0.06	96	5.7	0.26	0.006	15	5.1	0.52	0.008	69	134	0.32
	<i>Coriandrum sativum</i>	0.67	170	73	52	0.011	118	3.0	0.17	0.003	31	323	0.31	0.012	14	2.1	0.06	0.06	98	5.8	0.27	0.003	8	2.7	0.28	0.003	28	55	0.13
115	<i>Petroselinum crispum</i>	0.35	57	51	31	0.022	480	1.0	0.14	0.002	34	170	0.36	0.014	10	1.7	0.08	0.28	443	18	1.12	0.001	2	0.5	0.08	0.001	19	15	0.12
	<i>Mentha sylvestris</i>	0.24	40	35	22	0.028	605	1.3	0.17	0.004	80	400	0.85	0.023	17	2.8	0.14	0.08	130	5.3	0.33	0.003	5	1.5	0.21	0.002	30	25	0.19
	<i>Coriandrum sativum</i>	0.21	34	30	18	0.013	274	0.6	0.08	0.001	18	90	0.19	0.011	8	1.3	0.06	0.14	217	8.8	0.55	-	0	0.1	0.02	0.001	19	16	0.12
135	Grass	0.39	110	40	28	0.008	101	0.8	0.07	-	8	23	0.04	0.013	10	1.3	0.05	0.05	102	5.3	0.25	0.005	7	1.5	0.11	0.001	29	31	0.05

of  $K^+$  ions in a soil solution, which is easily absorbed by plants.<sup>[38]</sup> The concentrations of Ca in plants were considered normal values in Reeves and Baker<sup>[24]</sup> (3000–30000  $mg \cdot kg^{-1}$ ). At sampling point 9, high concentrations of metals in the plants were obtained, probably because of the presence of coquimbite in the soil which is a highly soluble Fe sulfate.<sup>[39]</sup> It is also seen that coquimbite is present only at this sampling point.

### Leaching and soil–plant transfer factors

In Table 6 we display the results of the leaching tests. As seen, Ca and S are the most easily extractable elements by the DIN test. In the case of S, this is probably because of the high amount of secondary sulfates formed in the mineralogical alteration processes, and the possibility to their release into the environment. Ca, in some cases, is associated with these secondary sulfates, but in the present study it is linked to the presence of carbonates. The release of Mn, Rb and Sr is generally low and comparable to other soils reported in Kabata-Pendias and Pendias.<sup>[31]</sup> In spite of the high concentration of Cu in the soils, the value of  $2 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  established by the legal normative for DIN38414-S4 leachates is never exceeded in any of the analyzed samples. A similar situation occurs for Zn, which reaches a maximum concentration of  $0.60 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  well below the established legal level. Finally, Pb and As, as in the case of the plants, exceed the concentrations established for DIN38414-S4. The maximum allowed concentration established for Pb is  $0.5 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ , and all the collected samples except sampling points 1, 2 and 13, exceeded this value. For As, all samples exceed  $0.1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ , which is considered the maximum allowed leaching level, so these soils might be considered an important health risk.

Regarding the oxidizable fraction obtained by using the ammonium acetate extraction, there is an increase in the release of S (from 0.70 to 1.6% on average) and a strong increase of Ca (from 1.10 to 25% on average). The increase in Ca release is probably associated with the calcium carbonate present in the samples, which can be oxidized and the Ca released to the liquid. In this case there is also a very important release of K arising from the jarosite which is replaced by the ammonium ions. With regard to the other elements, an increase in the release relative to the DIN test is observed, especially for manganese (from 0.01 to 10.93%) indicating that this element is present in soils mostly in the form of oxides.

Finally, the use of the DTPA test is recommended when  $\text{pH} > 6.5$ , as in the present case. DTPA is a chelating agent, thus its mode of operation tends to mimic organic ligands that occur in natural soil environments or are secreted by plant roots. The percentage of release with DTPA in comparison with the total soil content identifies the elements most sensitive to this extraction method: Ca and Mn present a high percentage of leachability. However, Cu and Zn were the most easily leached elements by DTPA, with release percentages between 4.55 and 26.70% for Cu and 11.38 and 25.96% for Zn. This suggests that, although solutions are quantitatively enriched in the elements typical of these soils (Pb and As are the most abundant in the DIN results), other elements can be more available for plant uptake (Cu, Zn, Ca). The extractability strongly depends on the type of ligands involved (Gasser and Dahlgren, 1994). In this study, this includes especially oxides, oxyhydroxides and/or oxyhydroxysulfates of Fe (e.g. jarosite, hematite, goethite and coquimbite): although the release of Fe in relative terms is not very high, the total amount of Fe is enormous and it might be transferred to plants.

It is also important to know whether some of the plants can be considered as accumulators, which depends on the values

obtained in the different calculated TCs (Table 8). As mentioned above, a plant is considered a bioaccumulator when its  $\text{TC} > 1$ . In this work, the TC is relatively low for all plants and all the studied elements. The only case of  $\text{TC} > 1$  is for S in *B. oleracea* collected at sampling point 25. This is easily explained as a result of the mineralization of the zone, and the high solubility of S because of the presence of soluble sulfates (e.g. coquimbite, melanterite).

Regarding the bioaccumulation factors, as expected, the values are lower for BC3 (DTPA extraction) than for BC2 (ammonium acetate), and much lower than for BC1. This is consistent with the fact that milli-Q water only solubilizes the easily soluble elements, while ammonium acetate and DTPA solubilize the oxidizable fraction. A plant can be considered tolerant for an element whenever its  $\text{BC3} > 1$ . In this work, the only plant that presents an important tolerance to metals is *P. crispum*, which exhibits  $\text{BC3} > 1$  for Zn (at sampling points 1, 9 and 11), for Fe (at sampling point 9) and  $\text{BC3} = 0.85$  for Pb ( $\text{BC3} = 0.85$  from sampling point 9).

### Conclusions

This work is a combination of multianalytical techniques: EDXRF, WDXRF, ICP-MS and ICP-OES to assess the elemental content in edible plants developed on gossan material of the abandoned mine zone of Sao Domingos. The mineralogy of soil was obtained by XRD. The bioavailable fraction was obtained by using three different leaching tests: DIN 38414-S4, 1 M ammonium acetate and 0.005 M DTPA. The results obtained show concentrations of metals in these plants which exceed the maximum allowed values in the cases of Pb and As, and the consumption of these plants could imply a health risk. Regarding the other elements, the concentrations of Fe and K are higher than the normal values reported in the literature; however, because of the low toxicity of these elements, they do not deserve to be considered a risk factor for health. Nevertheless, normal Fe concentration in certain plants may lead to some excess of iron intake, depending also on other habitual aliments accompanying the plants in the diet and on other factors. On long term this might present some risks, especially for persons affected by conditions with troubled iron metabolism. For instance, hemosiderosis is such a syndrome, frequent in thalassemia major or intermediate, a genetic disease with a relatively higher incidence in the Mediterranean countries.

The use of different extraction procedures also helped us to explain the possible mechanisms of transfer elements from soils to plants. Moreover, the results of this work show that the presence of metals in plants is significantly influenced by the soil mineralogy. In addition, this study shows the important hazards of the formation of secondary soluble salts of metals in wastes from mining zones, and their deposition in soils. In this work it was shown that these metals can be released into the surroundings simply by the percolation of water in these soils, e.g. as a result of irrigation or rain, which can be a strong factor of soil contamination. In terms of phytoremediation of toxic metals using plants to clean up the environment this result might give some contribution in finding the most adequate species to accumulate each element.

### Acknowledgements

O. Gonzalez-Fernandez acknowledges a research grant from the Spanish Government (BES2005-6810).



## References

- [1] V. Cappuyns, R. Swennen, A. Vandamme, M. Niclaes, *J. Geochem. Expl.* **2005**, 88(1–3), 6.
- [2] A. B. MacKenzie, I. D. Pulford, *Appl. Geochem.* **2002**, 17, 1093.
- [3] U. Fortsner, *Contaminated Sediments: Lectures on Environmental Aspects of Particle-associated Chemicals in Aquatic Systems*, Springer: Berlin, **1989**.
- [4] O. Gonzalez-Fernandez, A. M. Jurado-Roldan, I. Queralt, *Water Air Soil Pollut.* **2011**, 215, 55.
- [5] O. Gonzalez-Fernandez, I. Queralt, M. L. Carvalho, G. Garcia, *Nucl. Instrum. Methods B* **2007**, 262, 81.
- [6] E. Margui, I. Queralt, M. L. Carvalho, M. Hidalgo, *Environ. Pollut.* **2007**, 145, 179.
- [7] E. Margui, I. Queralt, M. L. Carvalho, M. Hidalgo, *Anal. Chim. Acta* **2005**, 549, 197.
- [8] A. F. Marques, I. Queralt, M. L. Carvalho, M. Bordalo, *Spectrochim. Acta B, At. Spectr.* **2003**, 12, 2191.
- [9] H. M. Conesa, B. H. Robinson, R. Schulin, B. Nowack, *Appl. Geochem.* **2008**, 23(5), 1232.
- [10] G. Garcia, A. Faz, M. Cunha, *Int. Biodeter. Biodegr.* **2004**, 54(2–3), 245.
- [11] G. S. Banuelos, H. A. Ajwa, *J. Environ. Sci. Health, Part A* **1999**, 34(4), 951.
- [12] J. Li, Z. M. Xie, J. M. Xu, Y. F. Sun, *Environ. Geochem. Health* **2006**, 28, 37.
- [13] H. Liu, A. Probst, B. Liao, *Sci. Total Environ.* **2005**, 339, 153.
- [14] O. Gaspar, *Boletim de Minas* **1998**, 35, 4.
- [15] A. Alastuey, A. Garcia-Sanchez, F. Lopez, X. Querol, *Sci. Total Environ.* **1999**, 242, 41.
- [16] K. A. Hudson-Edwards, M. G. Macklin, R. Finlayson, D. G. Passmore, *Appl. Geochem.* **1999**, 14, 55.
- [17] A. Rindby, *X-ray Spectrom.* **1989**, 18, 113.
- [18] NRCS (Natural Resources Conservation Services), **2004**, Soil Survey Laboratory Methods Manual. Version 4.0. Soil Survey Investigations report No 42. 735 pp. <http://soils.usda.gov/technical/lmm/>
- [19] DIN 38414-S4, *Schlamm und Sedimente, Bestimmung der Eluierbarkeit mit Wasser*, DIN Deutsches Institut für Normung: Berlin, **1984**.
- [20] Z. H. Ye, W. S. Shu, Z. Q. Zhang, C. Y. Lan, M. H. Wong, *Chemosphere* **2002**, 47, 1103.
- [21] S. R. Stephens, B. J. Alloway, J. E. Carter, A. Parker, *Environ. Pollut.* **2001**, 113, 395.
- [22] W. L. Lindsay, W. A. Norvell, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **1978**, 42, 421.
- [23] A. Sahuquillo, J. F. López-Sánchez, R. Rubio, G. Rauret, R. P. Thomas, C. M. Davidson, A. M. Ure, *Anal. Chim. Acta*, **1999**, 382, 317.
- [24] R. D. Reeves, A. J. M. Baker, Metal-accumulating plants, in *Phytoremediation of Toxic Metals – Using Plants to Clean Up the Environment*, (Eds: I. Raskin, B. D. Ensley), John Wiley & Sons, Inc.: New York, **2000**, pp. 193.
- [25] World Health Organization, *Evaluation of Certain Food Additives and Contaminants. Sixty First Report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives*, WHO: Geneva, **2004**.
- [26] V. Pillay, S. B. Jonnalagadda, *J. Environ. Sci. Health, Part B* **2007**, 42(4), 423.
- [27] S. B. Jonnalagadda, A. Kidness, V. Chunilall, *J. Environ. Sci. Health, Part B* **2006**, 41(5), 747.
- [28] V. Chunilall, A. Kidness, S. B. Jonnalagadda, *J. Environ. Sci. Health, Part B* **2006**, 41(3), 297.
- [29] V. Chunilall, A. Kidness, S. B. Jonnalagadda, *J. Environ. Sci. Health, Part B* **2005**, 41(3), 297.
- [30] World Health Organization, *Quality Control Methods for Medicinal Plant Materials*, WHO Offset Publication, WHO: Geneva, **1998**.
- [31] A. Kabata-Pendias, H. Pendias, *Trace Elements in Soils and Plants*, CRC Press: Boca Raton, **1984**.
- [32] A. E. Mohamed, M. N. Rashed, A. Mofty, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2003**, 55, 251.
- [33] L. P. Wilding, L. R. Drees, Spatial variability and pedology, *Pedogenesis and Soil Taxonomy: Concepts and Interactions, vol. 1*, Oxford University Press: Amsterdam, Netherlands, **1983**, pp. 83.
- [34] A. Nagaraju, S. Karimulla, *Environ. Geol.* **2002**, 41, 852.
- [35] M. H. Anawar, A. Garcia-Sanchez, A. Murciego, T. Buyolo, *Environ. Geol.* **2006**, 50, 170.
- [36] R. A. Eggleton, R. W. Fitzpatrick, *Clays Clay Miner.* **1988**, 36, 111.
- [37] D. K. Nordstrom, Aqueous pyrite oxidation and the consequent formation of secondary iron minerals, in *Acid Sulphate Weathering*. (Eds: J. A. Kittrick, D. S. Fanning, L. R. Hossner), Soil Science Society of America: Madison, **1982**, pp. 37.
- [38] S. A. Welch, D. Kirste, A. G. Christy, F. R. Beavis, S. G. Beavis, *Chem. Geol.* **2008**, 254, 73.
- [39] K. A. Hudson-Edwards, *Mineral. Mag.* **2003**, 67(2), 205.



# ANEXO 2



## Currículum vitae

### Datos personales :

- Nombre : Óscar
- Apellidos: González Fernández
- Fecha de nacimiento: 02/09/1982
- Dirección: C/Occident 30, 1º 3ª 08904 Hospitalet de Llobregat
- DNI : 43456210-X
- Teléfono: 619339698
- Teléfono 2: 931292333
- E-mail: balbrotox@hotmail.com
- E-mail 2: balbrotox@yahoo.es



### Formación académica:

**Licenciado en Ciencias Ambientales.** Universidad Autónoma de Barcelona, 2004.

**Máster en Ingeniería y Gestión de las Energías Renovables.** Institut Català de Tecnologia. 2005.

**Máster en Ciencias Ambientales.** Universidad Autónoma de Barcelona. 2006.

**Diploma de Estudios Avanzados en Cristalografía y Mineralogía.** UAB. 2007.

**Doctorado en Ciencias Ambientales** (En proceso de corrección de la tesis). Título de tesis: *Impacto ambiental alrededor de áreas de minería metálica: Aplicación de metodologías analíticas no destructivas al análisis geoquímico.* (Director: Dr. Ignasi Queralt)

**Diplomatura en Ciencias Empresariales.** Universitat Oberta de Catalunya (UOC). Empezada el curso 2007-2008 (Enseñanza no presencial). El objetivo es ir haciendo poco a poco como formación complementaria a nivel empresarial. Actualmente cursado el 80% de la diplomatura y se espera acabar el curso 2011-2012)

### Conocimientos de idiomas:

Español y catalán, lenguas maternas.

Inglés, nivel medio.

Gallego, lengua materna.

Portugués, nivel medio hablado y leído, básico escrito.

Alemán, nivel medio (equivalente a nivel B2 del marco europeo y actualmente cursando estudios en la Escuela Oficial de Idiomas).

### Conocimientos informáticos:

- Conocimientos de ofimática a nivel avanzado para Word, Excel y Power Point.

- Creación de páginas web a nivel básico: Programación en html, Front Page y Dream Weaver.
- Sistemas de Información Geográfica: ArcView y Miramon.
- Programario de análisis espectral: WinFTM, Axil-QXAS, WinAxil, WinQXAS.

### **Experiencia profesional :**

**02/2004- 06/2004:** Investigador en temas de urbanismo para realizar el proyecto de final de carrera.

**09/2005- 09/2009:** **Investigador pre-doctoral** en el Laboratorio de Aplicaciones Analíticas de los Rayos-X del Instituto de Ciencias de la Tierra “Jaume Almera” del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC). Primero colaboraciones con el Instituto y desde 09/2005 becario del programa de formación de personal investigador (Beca BES2005-6810) Durante este período he trabajado en diferentes temas relacionados con el desarrollo de metodologías analíticas aplicadas al estudio y la determinación de elementos traza en diferentes tipos de muestras ambientales, especialmente utilizando técnicas de fluorescencia de rayos-X (EDXRF, WDXRF y TXRF), difracción de rayos-X y microscopia electrónica.

Durante este tiempo realicé dos estancias en centros investigadores extranjeros donde utilicé equipamiento experimental y diseñamos metodologías de análisis para muestras ambientales:

Departamento de Física, línea experimental del Centro de Física Atómica de la Universidad de Lisboa (Portugal). De julio a octubre de 2006.

Departamento de Análisis y Ensayos, del Centro de Aplicaciones Energéticas y Desarrollo Nuclear en la Habana (Cuba). Junio y julio de 2008.

**09/2009-08/2010:** Contratado por obra y servicio como **Titulado Medio de Actividades Técnicas y Profesionales** dentro del proyecto “Tratamiento y Reutilización de Aguas Residuales para una Gestión Sostenible” realizando también labores analíticas en el Laboratorio de Aplicaciones Analíticas de los Rayos X del Instituto de Ciencias de la Tierra “Jaume Almera” del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC).

**11/2010-05/2011:** Profesor de ESO y Bachillerato en el Colegio Sagrada Familia Horta cubriendo de forma temporal una baja por enfermedad. Durante este tiempo estoy impartiendo clases de Ciencias Naturales y Matemáticas en 2º y 3º de ESO y de Biología y Ciencias de la Tierra en 2º de Bachillerato.

### **Otra experiencia profesional:**

Título de entrenador de baloncesto de base de primer nivel desde 1999 otorgado por la Federación Catalana de baloncesto lo que me llevó a:

- Ser entrenador de diversas categorías (desde pre-minis hasta juniors (de 9 a 18 años) en el Colegio Sagrada Familia Horta desde 1999 hasta 2007 y en el C.B. Guinardó de 2007 a 2010.

- Entrenador y responsable de grupos de niños y jóvenes (de 9 a 16 años) en los campus “básquet SAFA-Horta” (de 2000 a 2005 siendo coordinador de minis los años 2003 y 2004), en el Campus SAFA-Horta (2006) y en el Campus Hugo (2007).

También he colaborado con grupos cristianos de postcomuni3n (1º y 2º de ESO) y he sido monitor en campamentos de verano de estos grupos en la escuela Sagrada Familia Horta durante el curso 2003-2004.

He impartido clases particulares de diversas asignaturas de ciencias a estudiantes de ESO y Bachillerato.

### **Proyectos de investigaci3n:**

Procesos generadores de contaminantes hacia el medio hídrico en zonas de minería abandonada. CGL2004-05963-C04-02 (subproyecto del proyecto general CGL2004-05963-C04). Plan Nacional de I+D+i 2004-2007.

Movilidad y distribuci3n de metales en la zona no saturada y sus efectos sobre cambios de calidad de aguas subterráneas. CGL2007-66861-C04-01 (proyecto general CGL2007-66861-C04). Plan Nacional de I+D+i 2007-2010.

Tratamiento y Reutilizaci3n de Aguas Residuales para una Gest3n Sostenible (Acr3nim TRAGUA). Ref. CSD2006-00044. Proyecto Consolider INGENIO 2010. Duraci3n de 2006-2010.

### **Contribuciones a Congresos:**

Queralt, I., Gonzalez, O., Farguell, J., 2005. XRF analysis of suspended sediments of the Anoia river basin (Barcelona, NE Spain). Application to the chemical modelling transport by river streams. Poster contribution. Colloquium Spectroscopicum Internationale XXXIV. Antwerp, Belgium.

Queralt, I., Gonzalez, O., Julia, R., Garcia, G., Manteca, J.I., 2006. The use of small-spot EDXRF for the study of core sediments geochemistry. Poster contribution. European Conference on X-ray Spectrometry. Paris, France.

Gonzalez, O., Queralt, I., Soler, J., Hidalgo, M., 2006. Use of WDXRF and XRD to assess the content and the chemical form of metals in Automotive Shredder Residues (ASR). Poster contribution. European Conference on X-ray Spectrometry. Paris, France.

Gonzalez, O., Queralt, I., Carvalho, M.L., 2006. Controlo de qualidade por espectrometria de raios-X para análises de solos contaminados. Oral presentation in portuguese. 15 conferencia nacional de física portuguesa. Aveiro, Portugal

Gonzalez-Fernandez, O., Queralt I., 2007. Combining macro- and micro-XRF analysis: Using WDXRF and small spot EDXRF equipment for the study of mining sediments geochemistry. Poster contribution. Euroanalysis XIV. Antwerp, Belgium.

Gonzalez-Fernandez, O., Queralt, I., 2008. Application of non-destructive analytical methodologies to geochemical analysis around mining environments. Hercules Specialised Course 8: X-rays and neutron synchrotron techniques in environmental sciences. Poster contribution. Grenoble, France.

Gonzalez-Fernandez, O., Queralt, I., 2008. Analysis of trace and major elements in dried residue of mining waters by means of wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry. Poster contribution. European Conference on X-ray Spectrometry, EXRS 2008. Dubrovnik, Croatia.

González-Fernández, O., Queralt, I., Garcia, G., Candela, L., 2008. Lixiviación de metales de sedimentos mineros hacia el medio hídrico en el distrito minero de Cartagena-La Unión. Poster contribution. Congreso Geológico de España 2008. Las Palmas de Gran Canaria, España.

Queralt, I., Marguí, E., Gonzalez-Fernandez, O., Pitarch, A., 2008. The use of low-cost milli-EDXRF instrumentation in Earth Sciences and Environmental Geochemistry. Oral presentation. International Atomic Energy Agency, Technical Meeting on Special Configuration and new Applications of Microanalytical Techniques based on Nuclear Spectrometry. Viena, Austria.

González-Fernández, O., Mesa, G., Ortueta, M., Montero, A., Pupo, I., 2008. Analysis of metals in mining waters by X-ray Fluorescence Techniques. Poster contribution. Seminario Latinoamericano de análisis por técnicas de Rayos X (SARX 2008). Río de Janeiro, Brasil.

Mesa, G., González-Fernández, O., Ortueta, M., Montero, A., Pupo, I., 2009. Analysis of metals in mining waters by X-ray Fluorescence Techniques. Poster contribution. VI International Symposium on Nuclear & Related Techniques (NURT 2009). La Habana, Cuba.

Queralt, I., Gonzalez-Fernandez, O., Rincón, J.M. 2009. The arabian ceramic glazes from the palace of Pedro I (Sevilla, Spain): Characterization by non destructive X-ray fluorescence techniques. Poster contribution. 3r. Congreso Argentino de Arqueometría y 2as. Jornadas de Estudio de Bienes Culturales. Córdoba, Argentina.

Batista, M.J., Gonzalez-Fernandez, O., Abreu, M.M., Carvalho, M.L. 2009. Chemical elements variation in leaves with different development stages of Cistus plants from Sao Domingos mine area, south Portugal. Poster contribution. VII Congreso Ibérico y X Congreso Nacional de Geoquímica. Soria, España.

Gonzalez-Fernandez, O., Queralt, I. 2010. Application of X-ray spectroscopy in geochemical analysis around mining environment. Poster contribution. European Conference on X-ray Spectrometry, EXRS 2010. Figueira da Foz, Portugal.

Gonzalez-Fernandez, O., Queralt, I., Navarro, E. 2010. Study of metals' content in plant leaves by means of energy dispersive X-ray fluorescence. Poster contribution. European Conference on X-ray Spectrometry, EXRS 2010. Figueira da Foz, Portugal.



Gonzalez-Fernandez, O., Batista, M.J., Carvalho, M.L., Abreu, M.M., Queralt, I. 2010. Quantifying metals in edible plants grown in soils developed on gossanous materials of abandoned mines. Poster contribution. European Conference on X-ray Spectrometry, EXRS 2010. Figueira da Foz, Portugal.

Pitarch, A., Gonzalez-Fernandez, O., Manso, M., Pessanha, S., Guilherme, A., Queralt, I., Carvalho, M.L. 2010. Analysis of paper documents by X-ray techniques: Application to Spanish books from XIXth to XXth centuries. Poster contribution. European Conference on X-ray Spectrometry, EXRS 2010. Figueira da Foz, Portugal.

### **Publicaciones:**

#### **Artículos**

Gonzalez-Fernandez, O., Queralt, I., Carvalho, M.L., Garcia, G., 2007. Elemental analysis of mining wastes by Energy Dispersive X-Ray Fluorescence (EDXRF). Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Part B, 262, 1, 81-86. SCI index: 1.181 (2005)

Gonzalez-Fernandez, O., Margui, E., Hidalgo, M., Carvalho, M.L., Queralt, I., 2008. Heavy metals content of Automotive Shredder Residues (ASR): Evaluation of environmental risk. Environmental pollution, 153, 2, 476-482. SCI index: 2.769 (2006)

González-Fernández, O., Queralt, I., García, G., Candela, L.. 2008. Lixiviación de metales de sedimentos mineros hacia el medio hídrico en el distrito minero de Cartagena-La Unión. Geotemas, 10, 1129-1132.

Queralt, I., Margui, E., Gonzalez-Fernandez, O., Pitarch, A. 2008. Main activities of the X-ray Laboratory at the Institute of Earth Sciences 'Jaume Almera', CSIC, Barcelona. XRF Newsletter. IAEA, 16, 26-30 (ISBN: 1608-4632)

Gonzalez-Fernandez, O., Margui, E., Queralt, I., 2009. Multielemental analysis of dried residue from metal-bearing waters by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry (WDXRF). Spectrochimica acta part B, 64, 184-190.

Gonzalez-Fernandez, O., Pessanha, S., Queralt, I., Carvalho, M.L. 2009. Analysis of lead content in Automotive Shredder Residue (ASR). Waste Management, 29, 2549-2552. SCI index: 2.208 (2008)

Gonzalez-Fernandez, O., Jurado-Roldan, A.M., Queralt, I. 2010. Geochemical and mineralogical features of overbank and stream sediments of the Beal wadi (Cartagena-La Union mining district, SE Spain): Relation to former lead-zinc mining activities and its environmental risk. Water, air and soil pollution (Accepted, in press, DOI 10.1007/s11270-010-0458-1)

Gonzalez-Fernandez, O., Queralt, I. 2010 Fast elemental screening of soil and sediments profiles by small spot Energy Dispersive X-Ray Fluorescence (EDXRF): Application to mining sediments geochemistry. Applied Spectroscopy, 64 (9), 1044-1053.

Gonzalez-Fernandez, O., Queralt, I., Manteca, J.I., Garcia, G., Carvalho, M.L. Metals' distribution in soils and plants around a mineralized zone in the upper part of the mountain range in the Cartagena-La Unión mining district. *Environmental Earth Sciences* (Accepted, in press, DOI: 10.1007/s12665-010-0796-8)

Gonzalez-Fernandez, O., Queralt, I., Carvalho, M.L., Garcia, G. Lead, Zinc, Arsenic and Copper Pollution in the Alluvial Plain of a Mining Wadi: The Beal Case (Cartagena-La Unión Mining District, SE Spain). *Water, Air and Soil Pollution* (Accepted, in press, DOI: 10.1007/s11270-011-0753-5)

Gonzalez-Fernandez, O., Rivero, L., Queralt, I., Viladevall, M. Distribution of Metals in Vadose Zone of the Alluvial Plain in a Mining Creek Inferred from Geochemical, Mineralogical and Geophysical Studies: The Beal Wadi Case (Cartagena-La Unión Mining District, SE Spain). *Water, Air and Soil Pollution* (Accepted, in press, DOI: 10.1007/s11270-011-0768-y)

Margui, E., Gonzalez-Fernandez, O., Hidalgo, M., Pardini, G., Queralt, I. 2011. Aplicación de la técnica de espectrometría de fluorescencia de rayos-X en el estudio de la dispersión de metales en áreas mineras. *Boletín Geológico y Minero*, 122 (2): 273-286.

Gonzalez-Fernandez, O., Batista, M.J., Abreu, M.M., Queralt, I., Carvalho, M.L. 2011. Elemental characterization of edible plants and soils in an abandoned mining region: assessment of environmental risk. *X-Ray Spectrometry* (Accepted, in press, DOI: 10.1002/xrs.1348)

### **Capítulos de libros**

Gonzalez, O., Lopez M.M., Martínez, V., Tallón, A., 2005. "L'urbanisme i el medi ambient al Parc del Montnegre i el Corredor" (in catalan) pages 115-120. In : "Diagnosi ambiental del Montnegre i el Corredor". Publicacions de la Diputació de Barcelona. ISBN: 84-9803-082-X

Gonzalez-Fernandez, O., Queralt, I., Margui, E., Hidalgo, M., (en prensa) Heavy metals dispersal due to the industrial activity: The example of Automotive Shredder Residue (ASR). Nova Publishers

### **Tesis**

(Proyecto de final de carrera) Gonzalez, O., Lopez, M.M., Martinez, V., Tallon, A., "L'urbanisme al parc del Montnegre-Corredor" (en catalán) 2004. Universidad Autónoma de Barcelona. 279 pp+ 1 CD.

(Tesis de máster) Gonzalez, O., "Disseny d'una instal·lació d'energia solar tèrmica per aigua calenta sanitària (ACS) en un edifici de vivendes plurifamiliars" (en catalán) 2005. Catalanian Institute of Technology (ICT). 70 pp.

(Tesis de máster) Gonzalez, O., Evaluation of the content and the chemical form of metals in Automotive Shredder Residue (ASR) and environmental implications. 2006.

Autonomous University of Barcelona. 105 pp. (en inglés). Tutores: Dr. Ignasi Queralt Mitjans & Dr. Esteve Cardellach Lopez.

### **Cursos especializados:**

I Simposi Omnis Cellula. Facultad de Biología. Universidad de Barcelona. Diciembre 2004. 30 horas.

II Simposi Omnis Cellula. Facultad de Biología. Universidad de Barcelona. Diciembre 2005. 30 horas.

II Jornadas técnicas de fluorescencia de rayos-X. Instituto de Ciencias de la Tierra “J. Almera”-CSIC. Abril 2005. Barcelona, España. 30 horas.

Jornada de microscopia de proximidad. Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona – CSIC. 20 de Abril de 2007. 10 horas.

Experimental and theoretical training course on “Quantitative methods on X-ray fluorescence analysis”. Universidad de Lisboa. 30 de Abril- 5 de Mayo 2007. 60 horas.

La influència del canvi climatic en el cicle de l'aigua. Instituto de Ciencias de la Tierra “J. Almera”-CSIC. 30 Noviembre 2007. 8 horas

Workshop on Industrial Pollution in rivers. Effects on water quality, biota and agriculture. Universidad Rovira i Virgili. 6-8 de Febrero de 2008. Duración 30 horas.

Hercules Specialised Course 8: X-Ray and Neutron Synchrotron Techniques in Environmental Sciences. 18-24 Mayo de 2008. European Synchrotron Facility (ESRF). Grenoble, Francia. Duración 60 horas. Cofinanciado por la UE dentro del marco de las acciones Marie Curie.

Diploma de postgrado en “Gestión empresarial para personas emprendedoras”. (Curso a distancia 100 horas). Otorgado por la UOC. Curso financiado por la UE.

Workshop “Problemática postminera derivada de la Explotación de sulfuros polimetálicos” Universidad de Sevilla y Sociedad Española de Mineralogía. 16-19 de Noviembre de 2008. Duración 30 horas.

Certificado de Nivel básico en Alemán (nivel A2 del Marco Europeo) otorgado por la Escola Oficial d'Idiomes de Barcelona-Drassanes. Junio 2009.

Bench-top and handheld XRF instrumentation in the field of Materials Sciences and Environment. Girona, 21-24 julio 2009. 40 horas.

Curso “Requisitos de la norma ISO/IEC 17025 para la acreditación de un laboratorio de ensayo”. Curso de formación del CSIC. Barcelona, 23 de marzo de 2010. 8 horas.

Curso teórico-práctico de ICP-MS. Curso de formación del CSIC. Barcelona, del 26 al 28 de mayo de 2010. 30 horas.

---

Certificado de Nivel intermedio en Alemán (nivel B1 del Marco Europeo) otorgado por la Escola Oficial d'Idiomes de Barcelona-Drassanes. Junio 2010.

**Otras menciones:**

Beca predoctoral del Ministerio de Educación y Ciencia (Programa de formación del personal investigador (FPI)) (Referencia de la beca: BES-2005-6810).

Beca para asistir al Euroanalysis XIV. Septiembre 2007. Amberes, Bélgica.

Revisor de las siguientes revistas científicas internacionales: "Journal of Heizhang University Science B". (<http://www.zju.edu.cn/jzus/reviewer.htm>), "Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B: Beam interactions with materials and atoms", "Waste Management", "International Journal of Environmental Engineering", "**Analytical Chemistry**", "Analytical Letters", "**Environmental Pollution**", "Spectroscopy Letters", "Natural Resources Research", "X-Ray Spectrometry", "Environmental Science & Technology".

**Otros datos de interés :**

Permiso de conducción tipo B desde mayo de 2005.

Aficionado al baloncesto y la lectura en general.

Colaborador de la ONG Carumanda.

Superación (sin obtención de plaza) de los 4 ejercicios correspondientes a las fases de concurso y oposición del proceso selectivo para cubrir 1 plaza de titulado superior especializado del CSIC en la especialidad "Difracción de rayos X" con destinación al "Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudio del Agua". Orden CIN/2989/2009, de 22 de octubre. BOE nº 270 de 9/11/09. Superados los ejercicios en marzo de 2010.

Certificado de Aptitud Pedagógica (CAP). UAB. Obtenido el curso 2008-2009.