

# Contenido de metales en sedimentos: una herramienta para evaluar pasivos ambientales mineros

## Metal content in sediments: a tool to assess mining liabilities

MÉLIDA GUTIÉRREZ<sup>1,2</sup>

### Resumen

Los residuos minero-metalúrgicos que se encuentran expuestos a la intemperie son una fuente de contaminación que pueden afectar la salud de la población, deteriorar la calidad del hábitat y reducir la biodiversidad. Las situaciones donde estos residuos constituyen un riesgo potencial y permanente se denominan pasivos ambientales mineros. Las estrategias de remediación son más efectivas entre mejor se conozca la magnitud de la contaminación, su potencial de dispersión y su toxicidad potencial. En este artículo se mencionan las ventajas de usar sedimentos como medio de muestreo y algunas de las metodologías para su análisis que han sido utilizadas con éxito. Se concluye con las recomendaciones de: a) generar mapas donde se puedan visualizar fácilmente las áreas más contaminadas; b) complementar los mapas con información local sobre la movilidad de los elementos potencialmente tóxicos, su asociación con otros metales, así como las características del medio ambiente que podrían afectar su toxicidad, y; c) considerar aspectos políticos y sociales asociados con el pasivo ambiental minero.

**Palabras clave:** contaminación, metal, pasivo ambiental minero, sedimento, toxicidad.

### Abstract

The mining-metallurgical wastes that lay exposed to the weather represent a source of contamination that can affect public health, deteriorate the quality of the habitat and reduce biodiversity. Cases where these wastes constitute a permanent and potential risk of contamination are known as mining environmental liability situations. Remediation strategies are more effective the better known the degree of contamination, its potential for dispersion and its potential toxicity. This article lists the advantages of using sediments as sampling medium and some methodologies of analysis that have been reported as successful. The author concludes with these recommendations, to (a) generate concentration maps where areas of highest contamination are visually identifiable, (b) provide complementary local information about mobility of potentially toxic elements, their association with other metals, and environmental characteristics that may influence their toxicity, and (c) consider political and social aspects associated with mining environmental liability .

**Keywords:** contamination, metal, mining environmental liability, sediment, toxicity.

### Introducción

Los residuos generados por la extracción de metales del subsuelo, también conocidos como jales mineros, representan un peligro para el entorno, ya que fácilmente pueden contaminar acuíferos, aguas superficiales, suelos o sedimentos (Romero *et al.*, 2008). Son numerosas las situaciones donde los jales mineros se encuentran en estado de abandono y sin planes para ser remediados, lo cual representa un grave problema a nivel mundial (Hudson-Edwards *et al.*, 2011; Gutierrez *et al.*, 2016).

<sup>1</sup> Missouri State University, Department of Geography, Geology and Planning. 901 S. National Ave., Springfield, MO, EUA. 65897.

<sup>2</sup> Dirección electrónica del autor de correspondencia: mgutierrez@missouristate.edu

En este artículo se discuten las condiciones bajo las cuales los elementos potencialmente tóxicos (EPT) afectan al entorno, se mencionan las ventajas de usar sedimentos como medio de muestreo en estudios de reconocimiento y algunas de las metodologías para su análisis que han sido utilizadas con éxito.

## Pasivos ambientales mineros

Hacia finales del siglo XIX y principios del siglo XX, las compañías mineras fueron especialmente trascendentales al proveer los metales que la nueva industria pesada requería (Figura 1). Para lograrlo, utilizaron la nueva tecnología disponible incrementando su capacidad de extracción y refinación (Rodríguez-Vázquez *et al.*, 2010; Hudson-Edwards *et al.*, 2011; Melo-Cuervo, 2011). A la vez, favorecieron a las economías locales al crear nuevos empleos (Castro-Larragoitia *et al.*, 1997). Sin embargo, los depósitos son finitos y al acabarse el mineral, las compañías, ya sin razón para existir, terminaron por disolverse dejando el entorno afectado en mayor o menor medida, tanto físicamente (túneles, oquedades, apilamientos de material, lodos de lagunas de contención) como químicamente (residuos potencialmente tóxicos, cuya toxicidad aumenta con el tiempo de exposición) (Romero *et al.*, 2008; Romero *et al.*, 2011, Gutiérrez *et al.*, 2015). Estas situaciones donde residuos mineros constituyen un riesgo potencial y permanente para la salud de la población y de contaminación al entorno se conocen como "pasivos ambientales mineros" (Russi y Martínez-Alier, 2002; Melo-Cuervo, 2011). El Cuadro 1 presenta algunos lugares afectados por residuos mineros.

**Figura 1.** Fundición de Avalos Chihuahua (1905-1993). Ahora abandonada, operó como beneficiadora de plomo, plata y zinc con una capacidad para 250 toneladas diarias.



**Cuadro 1.** Algunos casos de pasivos ambientales mineros.

Mina	Operación	Material extraído	Problema	Referencia
Distrito Tri-State de Oklahoma, Kansas y Missouri, USA	1850-1970 (aprox.)	Zinc, plomo	Colapso de suelo por oquedades. Acuífero y población contaminados con plomo.	Gutiérrez <i>et al.</i> , 2015
Matehuala, San Luis Potosí, MX	1905-1948	Zinc, plomo, plata, oro, cobre	Altas concentraciones de metales y arsénico	Melo-Cuervo, 2011
Espinar, Perú	1980-continúa en operación (2015)	Cobre	Alto contenido de plomo y arsénico en agua, muerte de ganado	Russi y Martínez-Alier 2002
Peña de Hierro, Huelva, España	1853-1972, reapertura? (2015)	Cobre, azufre, oro, plata	Drenaje ácido de minas	Romero <i>et al.</i> , 2011
Doe Run, Herculaneum, Missouri USA	1892-2013	Plomo	Suelos contaminados con plomo, emisiones de azufre	Russi y Martínez-Alier 2002
Bunker Hill (Coeur d'Alene Mining District) Idaho USA	1885-1983	Plomo, zinc, plata	Contaminación por plomo y cadmio en ríos y lagos, alto contenido de plomo en pobladores	Macintyre, 1998

La extracción de metales como fierro, cobre, plomo y zinc produce enormes volúmenes de producto. Aunque cada proceso es único, *a grosso modo* consiste en la extracción del mineral, seguido por concentración del metal por uno o varios métodos (p. ej., flotación). El concentrado se comercializa y los residuos se apilan en la superficie, a la intemperie. Dentro de los residuos, es común encontrar otros metales (metales asociados) y metaloides como arsénico (Zuomis *et al.*, 2001; Gutiérrez-Ruiz *et al.*, 2007; Rodríguez-Vázquez *et al.*, 2010). La toxicidad de estos residuos varía dependiendo de los elementos potencialmente tóxicos (EPT) presentes, su concentración, tipo de material geológico en contacto con los EPT y condiciones de pH (Salomons y Förstner 1984; Zuomis *et al.*, 2001; Romero *et al.*, 2008). Algunos metales, como el cadmio, son tóxicos aún en concentraciones muy pequeñas. Para otros metales la toxicidad depende de su estado de oxidación (p. ej., arsénico, cromo), mientras que otros producen acidez al oxidarse, p. ej., oxidación de fierro de  $FeS_2$  a  $Fe(OH)_3$  (Romero *et al.*, 2011). Un medio ácido favorece la disolución y movilidad de metales, promoviendo que se alcancen niveles tóxicos en los medios receptores (Förstner, 2004; Martínez Sánchez *et al.*, 2008; Romero *et al.*, 2011; Lynch *et al.*, 2014).

## Sedimentos

Las investigaciones sobre contaminación por residuos mineros se realizan en varios medios de muestreo: agua, aire, jales, suelos, o sedimentos

(Salomons y Förstner 1984; Förstner, 2004) o combinaciones de ellos (Gutiérrez-Ruiz *et al.*, 2007; Romero *et al.*, 2008; Romero *et al.*, 2011). Dentro de estos medios, los sedimentos sobresalen por su capacidad de representar la contaminación del entorno, al retener información de los EPT durante un intervalo mayor de tiempo y por la inevitable exposición de EPT una vez que las escorrentías atraviesan la superficie en su travesía hacia el río o arroyo. La capacidad de los metales de adsorberse preferentemente en la fase sólida, reteniéndose en los sedimentos, se describió como la «memoria» de los sedimentos por Förstner (2004). Dentro de esta fase sólida, el mayor poder de adsorción se concentra en la fracción fina, la que está compuesta por arcillas, óxidos de hierro y manganeso, y materia orgánica (Salomons y Förstner, 1984; Axtmann y Luoma, 1991). En contraste, componentes inorgánicos en las fracciones de limo grueso y arena son casi inertes en cuanto a adsorción y retención de metales (Axtmann y Luoma, 1991).

Con base en su recorrido a través del entorno se distinguen tres tipos de contaminación: a) contaminación primaria, en donde los residuos están en alrededor de lo que fuera la mina o centros de refinación del mineral; b) contaminación secundaria, cuando agua o viento han dispersado los EPT de su sitio original, y; c) contaminación terciaria, donde el metal se ha movilizadado luego de haberse transformado a una forma móvil (Martínez-Sánchez *et al.*, 2008; García-Lorenzo *et al.*, 2012).

## Distribución espacial de la contaminación

Una manera efectiva de analizar la distribución de EPT en un área afectada por jales mineros es ubicando las concentraciones de EPT en un mapa, por ejemplo, usando un sistema de información geográfica (SIG), y seguido de análisis estadísticos como *box-plot*, *kriging* o componentes principales (Carranza, 2009; Chiprés *et al.*, 2009; Gutiérrez *et al.*, 2015). Una herramienta que se ha utilizado con éxito en las últimas décadas se basa en aplicar la metodología descrita anteriormente a la geoquímica de sedimentos (Chiprés *et al.*, 2009; Gutiérrez *et al.*, 2012), donde se consideran tanto la concentración de metales en el sedimento como su relación con el medio geológico.

Otra ventaja de usar geoquímica de sedimentos consiste en la posibilidad de contar con una extensa base de datos, lo que fortalece el análisis estadístico. Gracias a la memoria de los sedimentos, los datos reportados en otros estudios se pueden añadir a la base de datos propia, siempre y cuando la metodología de análisis sea la misma. Para hacer esta ventaja accesible a investigadores, las agencias gubernamentales de servicios geológicos de Estados Unidos (USGS), Canadá, y México (SGM) analizaron muestras de sedimentos como parte del programa North America Landscape Project en 2002. El servicio geológico USGS tiene estos datos disponibles en: <http://mrddata.usgs.gov/geochem/>. Existen otras bases de datos (p. ej., la agencia de suelos USDA reporta concentraciones en suelos).

Los datos reportados en estas bases de datos fueron obtenidos utilizando una metodología estándar. Esta metodología consiste en aislar del sedimento las partículas menores de 2 mm (por tamizado) seguido por digestión con *aqua regia* y determinación de metales por espectrometría (ICP-MS). A esta concentración se le denomina la concentración total, aunque en realidad es una aproximación (suficientemente cercana) a la extracción total obtenida con ácido fluorhídrico (HF).

El agente extractor varía de agua a HF, sin embargo, el más comúnmente utilizado para determinación de concentración total, mencionada arriba, es *aqua regia*, una mezcla de HCl y HNO<sub>3</sub>. Tessier *et al.* (1979) propusieron una técnica de digestión de cinco pasos con un solvente más fuerte en cada extracción, y es una técnica ampliamente utilizada por investigadores (Förstner, 2004; García-Lorenzo *et al.*, 2012). La cantidad de metal obtenida en cada una de las extracciones se relaciona con su grado de movilidad en el entorno.

Bases de datos cubriendo regiones a escala regional, aunque utilizadas originalmente para la identificación de depósitos minerales, han sido ampliamente usadas con éxito en estudios de contaminación (Chiprés *et al.*, 2009; Gutiérrez *et al.*, 2012; Gutiérrez *et al.*, 2015). El gran número de datos (200 a más de 1,000) de estas bases de datos hace posible la utilización de métodos estadísticos complejos (Carranza, 2009; Chiprés *et al.*, 2009)

En cuanto a la representación visual, las concentraciones se ubican en su localización geográfica para así obtener un mapa de concentración donde se puedan identificar fácilmente las áreas de enriquecimiento, especialmente si se cuenta con una cobertura de datos adecuada. El mapa puede resaltar, por ejemplo, la separación entre áreas más y menos contaminadas usando como separación valores límites de toxicidad reportados en la literatura, p. ej., MacDonald (2000).

## Sedimentos vs. suelos

Es costumbre reportar concentraciones de metales para suelos o para sedimentos por separado, por ser medios con características y propiedades diferentes (Cannon *et al.*, 2004, Grunsky *et al.*, 2009), también el reportar la profundidad a la que se tomó la muestra de suelo o sedimento, ya que las propiedades físicas y químicas varían con la profundidad.

Los suelos generalmente se estudian con respecto a su capacidad para sustentar vegetación (usos agrícola, forestal, etc.) mientras que los sedimentos incluyen al material sólido que se encuentra bajo agua, ya sea de manera temporal o permanente (Salomons y Förstner, 1984). Los sedimentos son afectados químicamente en forma más indirecta que los suelos y, además, es de esperarse que haya una cierta homogenización de las propiedades químicas durante este proceso; otra razón por la que la mayoría de estudios de contaminación ambiental se realizan en sedimentos.

## Toxicidad

La toxicidad de sedimentos ha sido objeto de numerosos estudios (MacDonald, 2000; Förstner, 2004; Besser *et al.*, 2009). Valores límite PEC y SQG, siglas en inglés para «*probable effect concentration*» y «*sediment quality guidelines*» son concentraciones a partir de las cuales la vida acuática muestra evidencia de estar siendo afectada. Estos valores son determinados con base en cambios de comportamiento (o porcentajes de mortalidad) para uno o varios organismos y para un hábitat en particular, por lo que, en teoría, estos límites son válidos para solamente el área en donde se determinaron; p. ej., los grandes lagos (Long y Morgan, 1990) y el área central de los Estados Unidos (MacDonald *et al.*, 2000).

La toxicidad está íntimamente relacionada con la movilidad, ya que bajo ciertas condiciones de pH y redox, los EPT que se encuentran adsorbidos en la fase sólida pueden retomar su forma disuelta, aumentando su bioaccesibilidad. La movilidad de EPT se determina midiendo la cantidad que se desprende por extracción. El EPT será menos movable si se desprende únicamente por un ácido fuerte (p. ej., ácido nítrico concentrado) y más movable si se desprende al estar en contacto con agua o con un ácido débil (Tessier *et al.*, 1979).


Un dato interesante es que de haber piedra caliza presente en el sistema, ésta produce un efecto *buffer* que neutraliza la acidez, resultando en un aumento del pH y, por consiguiente, reduciendo el poder de disolución y la toxicidad de la mayoría de los metales (MacDonald, 2000).

La toxicidad es, asimismo, dependiente del estado de oxidación (redox) del sistema. Por lo general, las especies reducidas son más tóxicas (por ejemplo,  $As^{+3}$  es más tóxico que  $As^{+5}$ ). Una excepción es el cromo, para el cual la forma oxidada es más tóxica.

## Conclusiones

Los residuos minero-metalúrgicos, en especial aquellos que se encuentran abandonados, pueden crear una severa contaminación, afectar la salud de la población, deteriorar la calidad del hábitat y reducir la biodiversidad. La solución a este problema es la remediación del área, lo cual es un procedimiento complejo, ya que requiere de grandes inversiones y de la cooperación de los sectores político, social, y científico. Dentro de la contribución científica se recomienda realizar los análisis necesarios para: a) generar mapas donde las áreas más contaminadas se puedan visualizar fácilmente y, b) complementar este mapa con información sobre la movilidad de los elementos potencialmente tóxicos, su asociación con otros metales, así como las características del medio ambiente que podrían afectar su toxicidad. Esta información es indispensable para que los tres sectores unidos logren diseñar una mejor estrategia que minimice el daño ecológico y proteja la integridad del ecosistema y la salud de la población.

## Literatura citada

- AXTMANN, E.V. and Louma S.N. 1991. Large-scale distribution of metal contaminants in the fine-grained sediments of the Clark Fork River, Montana USA. *Applied Geochemistry*, 6:75-88.
- BESSER, J.M., Brumbaugh W.G., Allert A.L., Poulton B.C., Schmitt C.J., Ingersoll C.G. 2009. Ecological impacts of lead mining on Ozark streams: Toxicity of sediment and pore water. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 72:516-526.
- CANNON, W.F., Woodruff L.G., Pimley S. 2004. Some statistical relationships between sediment and soil geochemistry in northwestern Wisconsin – can stream sediment compositions be used to predict compositions of soils in glaciated terranes? *Journal of Geochemical Exploration* 81:29-46
- CARRANZA, E.J.M. 2009. Exploratory analysis of geochemical anomalies. In M. Hale (Ed.) *Geochemical Anomaly and Mineral Prospectivity Mapping in GIS*, Handbook of Exploration and Environmental Geochemistry, Vol 11, Elsevier BV.
- CASTRO-LARRAGOITIA, J., Kramar U., Puchelt H. 1997. 200 years of mining activities at La Paz/San Luis Potosí/Mexico-Consequences to environment and geochemical exploration. *Journal of Geochemical Exploration* 58:81-91.
- CHIPRÉS, J.A., Castro-Larragoitia, J., & Monroy, M.G. 2009. Exploratory and spatial data analysis for determining regional background levels and anomalies of potentially toxic elements in soils from Catorce-Matehuala, Mexico. *Applied Geochemistry*, 24:1579-1589.
- FÖRSTNER, U. 2004. Traceability of sediment analysis. *Trends in Analytical Chemistry*, 23:217-236.
- GARCIA-LORENZO, M.L., Perez-Sirvent C., Martinez-Sanchez M.J., Molina-Ruiz J. Tudela M.L. 2012. Spatial distribution and sources of trace elements in sediments affected by old mining activities. *Environmental Monitoring Assessment*, 184:7041-7052.
- GRUNSKY, E.C., Drew L.J, Sutphin D.M. 2009. Process recognition in multielement soil and stream-sediment geochemical data. *Appl Geochem* 24:1602-1616
- GUTIÉRREZ, M., Reyes Gómez V.M., Alarcón Herrera M.T., Núñez López D. 2012. Exploratory analysis of sediment geochemistry to determine the source and dispersion of Ba, Fe, Mn, and Cu in Chihuahua, northern Mexico. *Journal of Geography and Geology*, 4:26-39.
- GUTIÉRREZ, M., Alarcon-Herrera M.T., Camacho L.M. 2009. Geographical distribution of arsenic in sediments within the Rio Conchos Basin, Mexico. *Environmental Geology*, 57:929-935.
- GUTIÉRREZ, M., Wu S.S., Peebles J. 2015. Geochemical mapping of Pb- and Zn- contaminated streambed sediments in southwest Missouri, USA. *Journal of Soils and Sediments*, 15:189-197.
- GUTIERREZ M., Mickus K., Camacho L.M. 2016. Abandoned Pb Zn mining wastes and their mobility as proxy to toxicity: A review. *Sci Total Environ* 565:392-400.
- GUTIÉRREZ-RUIZ M., Romero F.M., González Hernández G. 2007. Suelos y sedimentos afectados por la dispersión de jales inactivos de sulfuros metálicos en la zona minera de Santa Bárbara, Chihuahua, México. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 24:170-184.
- HUDSON-EDWARDS, K. Jamieson H.E., Lottermoser B.G. 2011. Mine wastes: past, present, future. *Elements*, 7:375-380.
- LONG, E.R. y Morgan L.G. 1990. The potential for biological effects of sediment-sorbed contaminants tested in the National Status and Trends Program. NOAA Technical Memorandum NOS OMA 52.
- LYNCH, S.F.L., Batty L.C., Byrne P. 2014. Environmental risk of metal mining contaminated river bank sediment at redox-transitional zones. *Minerals*, 4:52-73.
- MACDONALD, DD, Ingersoll CG, Berger TA. 2000. Development and evaluation of consensus-based sediment quality guidelines for freshwater ecosystems: *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 39:20-31.
- MACINTYRE, M. 1998. Bunker Hill: light at the end of the tunnel. *The Seattle Daily Journal of Commerce* <https://www.djc.com/special/enviro98/10043970.htm>
- MARTÍNEZ-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. *Journal of Geochemical Exploration* 96:171-182.
- MELO-CUERVO, R., 2011. Evaluación de un pasivo ambiental metalúrgico. Tesis de maestría. Universidad Autónoma de San Luis Potosí, México, 64 pp.
- TESSIER, A., Campbell P.G.C., Bison M. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry* 51:844-851.
- RODRÍGUEZ-VÁZQUEZ, L., Ferman Ávila H., Torres Carrillo E., Sáenz Macías L., Luna Carrete J., Herrera E., González G., Aranda Caro D., Carrillo J. and Lozoya L. 2010. Characterization of Topsoil Samples and Analysis of the Distribution of Heavy Metals in Parral Chihuahua, México; *Journal of Environmental Science and Engineering*, 4:12-17.
- ROMERO, A, González I, Galán E. 2011. Stream water geochemistry from mine wastes in Peña de Hierro, Riotinto area, SW Spain: a case of extreme acid mine drainage. *Environmental Earth Sciences*, 62:645-656.
- ROMERO, F.M., Armienta M.A., Gutiérrez M.E., Villaseñor G. 2008. Factores geológicos y climáticos que determinan la peligrosidad y el impacto ambiental de jales mineros. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental, México*, 24(2):43-54.
- RUSSE, D., Martinez-Alier J. 2002. Los pasivos ambientales. *Revista Iconos* 22:123-131. Facultad Latinoamericana de Ciencias Sociales, Ecuador.
- SALOMONS, W, Förstner U. 1984. Sediments and the transport of Metals, In: Salomons W, Förstner U. (Eds.) *Metals in the Hydrocycle*, Springer –Verlag, Berlin, New York, 63-98.
- ZOUMIS, T, Schmidt A, Grigorova L, Calmano W. 2001. Contaminants in sediments: remobilization and demobilization. *Science of the Total Environment* 266:195-202. 

Este artículo es citado así:

Gutiérrez, M. 2016. Contenido de metales en sedimentos: una herramienta para evaluar pasivos ambientales mineros. *TECNOCENCIA Chihuahua* 10(1): 1-5.

## Resumen curricular de la autora

**MÉLIDA GUTIÉRREZ.** Tiene un doctorado en geohidrología otorgado por la Universidad de Texas en El Paso en 1992 y un posgrado en ciencias ambientales otorgado en 1987 por el Instituto de Hidrología de Delft Holanda. Desde 1993 labora en el departamento de Geografía, Geología y Planeación de la Universidad del Estado de Missouri en Springfield, Missouri. Imparte los cursos de Geología Física, Geoquímica y Recursos hídricos a nivel de licenciatura y maestría. Ha dirigido 9 tesis de maestría. Es autora de 49 artículos científicos, más de 60 ponencias en congresos, y es árbitro de varias revistas científicas de circulación internacional. Ha escrito 3 capítulos de libros sobre sustentabilidad de agua en Chihuahua, en colaboración con investigadores mexicanos.