

# Los yacimientos de hierro, alunita y jarosita de la zona de Riaza como posible origen del arsénico en las aguas subterráneas

M. Leal Meca<sup>(1)</sup> y J. Lillo Ramos<sup>(2)</sup>

(1) Dpto. de Biología y Geología. URJC c/ Tulipán s/n Departamental II, despacho 256. 28933. Móstoles. maria.leal@urjc.es

(2) Dpto. de Biología y Geología. URJC c/ Tulipán s/n Departamental II, despacho 264. 28933. Móstoles. javier.lillo@urjc.es

## RESUMEN

En la Cuenca Cenozoica del Duero se han detectado concentraciones de arsénico superiores al límite establecido de 10 µg/l para aguas de bebida. El origen de este arsénico está relacionado con materiales sedimentarios cuyo contenido en el mismo es superior al valor de fondo de 28,5 mg/kg. Así, los depósitos ferríferos localizados en la base de la sucesión Cenozoica constituyen una fuente potencial de arsénico. Se han estudiado tres yacimientos de brechas y conglomerados ricos en hierro en la zona de Riaza (en El Negrodo y Madriguera), Segovia, para determinar el significado de estos materiales como posible fuente de arsénico en las aguas subterráneas. Estos yacimientos se sitúan en materiales sedimentarios discordantes sobre pizarras paleozoicas muy alteradas, ricas en alunita y jarosita. El trabajo se ha basado en los análisis geoquímicos (elementos traza por INAA) y mineralógicos (DRX-EDAX y ESEM) de 18 muestras de pizarras alteradas y de los materiales de los depósitos ferríferos. Además, 3 muestras de agua de un manantial localizado en esos materiales se han analizado para determinar la concentración de iones mayoritarios y elementos traza. Aunque el estudio mineralógico revela que el arsénico aparece en los óxidos de hierro y se han detectado concentraciones muy altas en las rocas de El Negrodo (máximo 361 mg/kg, valor medio 134,4 mg/kg), la concentración de arsénico en las aguas de tipo Ca-Mg-HCO<sub>3</sub> es siempre inferior a 10 µg/l. Por lo tanto, no parece probable que estos yacimientos actúen como fuente de arsénico, al menos en las condiciones físico-químicas actuales.

Palabras clave: agua subterránea, alteración, arsénico, Cuenca del Duero, óxidos de hierro

## ***The iron, alunite and jarosite deposits in Riaza's area as potential source of arsenic in groundwater***

### ABSTRACT

*Arsenic in concentrations above the legal limit of 10 µg/l has been detected in groundwaters of the Duero Cenozoic Basin. The origin of arsenic is related to sedimentary units with arsenic content above the background value of 28.5 mg/kg. Thus, iron-rich deposits located at the base of Cenozoic succession may constitute a potential source of arsenic in the groundwaters. Three outcrops of iron-rich conglomerates in the Riaza's area of Segovia province (one in El Negrodo and two in Madriguera) have been studied to determine the significance of these materials as a potential source of arsenic in groundwater. These outcrops occur above an unconformity separating them from strongly altered Paleozoic slates, rich in alunite and jarosite. The work is based in geochemical (trace elements detection by INAA) and mineralogical analyses (through XRD-EDAX and ESEM) of 18 samples of altered slates and materials of ferriferous deposits. Besides, 3 water samples from springs have subjected to hydrochemical analysis to establish major ionic species and trace elements. Although mineralogical study reveals that arsenic occurs in iron oxides and high arsenic concentrations have been identified in rocks of El Negrodo (up to 361 mg/kg, average 143.3 mg/kg), the arsenic concentrations in Ca-Mg-HCO<sub>3</sub> water type are always lower than 10 µg/l. Therefore, it does not seem to be probable that these deposits act as arsenic source, at least at the present physic-chemical conditions.*

*Key words: alteration, arsenic, Duero Basin, groundwater, iron oxides*

## Introducción

El arsénico es uno de los 20 elementos más comunes de la corteza terrestre y aunque aparece en más de 200 minerales como constituyente mayoritario, muchos de estos minerales son poco frecuentes. En

contrapartida, el arsénico se puede encontrar en altas concentraciones en minerales relativamente abundantes como la arsenopirita (mineral formado en condiciones hidrotermales), los óxidos y oxihidróxidos de metales (principalmente de Fe y en menor medida en los de Mn y Al), los fosfatos, las arcillas o además

de los minerales, en la materia orgánica. Las fuentes antrópicas, como pesticidas, herbicidas, desecantes y conservantes de madera, minería y quema de combustibles fósiles, originan problemas locales o puntuales de contaminación (Amasa, 1975; Azcue y Nriagu, 1995; Finkelman *et al.*, 1999). Sin embargo, la principal fuente de arsénico en las aguas subterráneas son las rocas y minerales que constituyen el acuífero (Goldberg y Glaubig, 1988; Rodríguez *et al.*, 2004; Smedley y Kinniburgh, 2002). Así, a través de diversos procesos geoquímicos tales como oxidación de sulfuros, disolución de óxidos y oxihidróxidos de Fe y Mn o desorción por reducción de la superficie o carga específica en la fase sólida (NRC, 1999; Smedley y Kinniburgh, 2002; Smedley *et al.*, 2002), el arsénico presente en la fase mineral es movilizado e introducido en las aguas subterráneas.

El arsénico es un elemento cancerígeno (Moreno Grau, 2003) que ha causado graves problemas de salud en diferentes partes del mundo como Argentina, India, México, Bangladesh, etc. (Smith *et al.*, 1992; Armieta *et al.*, 1997; Hopenhayn-Rich *et al.*, 1998; Smith *et al.*, 1998; Hindmarsh, 2000; Masud Karim, 2000; Welch *et al.*, 2000; Berg *et al.*, 2001; Smedley y Kinniburgh, 2002; Smedley *et al.*, 2005; Berg *et al.*, 2007). Por ello las autoridades han regulado la concentración máxima admisible en las aguas de consumo a través de la Directiva 98/83/CE y del R.D. 140/2003 estableciendo un límite de 10 µg/l. La concentración de arsénico en suelos no está regulada, aunque se pueden establecer unos valores de referencia por encima de los cuales se considera que el suelo está contaminado (R.D. 9/2005). En el caso de formaciones sedimentarias, Gómez *et al.* (2006) sugieren un valor de 28,50 ppm como valor de referencia para las formaciones sedimentarias de la Cuenca del Duero.

En España son varios los trabajos que han estudiado la problemática de la presencia de arsénico en las aguas subterráneas (Aragón Sanz *et al.*, 2001; Barroso *et al.*, 2002; Hernández-García y Fernández Ruiz, 2002; Calvo Revuelta *et al.*, 2003; García-Sánchez y Álvarez-Ayuso, 2003; Hernández-García y Custodio, 2004; Sahún *et al.*, 2004; García-Sánchez *et al.*, 2005; Gómez *et al.*, 2006). Especial incidencia tiene en algunos sectores de la Cuenca Cenozoica del Duero donde el arsénico alcanza un valor medio de 40,83 µg/l y una concentración máxima de 613 µg/l (Gómez *et al.*, 2006). Esas aguas subterráneas son usadas para el abastecimiento de muchas poblaciones en Ávila, Segovia y Valladolid. Allí, las unidades sedimentarias que forman el acuífero presentan concentraciones de arsénico superiores a 28,5 mg/kg (Gómez *et al.*, 2006), pudiendo así actuar como fuen-

te de arsénico en las aguas subterráneas. El relleno Terciario de la Cuenca del Duero constituye el acuífero de mayor entidad de la Península Ibérica. Es el acuífero nº8 y está formado por diferentes tipos de materiales sedimentarios como la caliza, dolomía, arenas, areniscas, margas y arcillas yesíferas, que constituyen unidades de dimensiones muy variables, dando lugar a un acuífero heterogéneo y anisótropo (IGME, 1980).

Con este trabajo se pretende, por un lado, confirmar la presencia de arsénico en algunos materiales sedimentarios del relleno cenozoico de la Cuenca del Duero, identificando a que minerales se asocia; y por otro, comprobar la presencia de arsénico disuelto en las aguas superficiales y de manantiales de la zona, para poder establecer si existe o no movilidad desde los materiales sedimentarios, en este caso las unidades ferríferas (gravas y conglomerados) que aparecen con frecuencia en la bases de la sucesión terciaria, al agua subterránea.

### Área de estudio

Se han estudiado 3 yacimientos minerales de hierro, alunita y jarosita localizados en el área de Riaza (provincia de Segovia) en el límite sureste de la Cuenca Cenozoica del Duero (Figura 1): dos afloramientos en Madriguera (Corta Grande y Corta Pequeña) y otro en El Negrodo. Los afloramientos de ambas localidades muestran materiales sedimentarios ferríferos que se encuentran apoyados discordantemente sobre pizarras paleozoicas muy alteradas, ricas en alunita y en menor medida en jarosita. En el Negrodo se aprecian también venas hidrotermales encajadas en la alunita.

Ambas localidades desarrollaron actividades mineras durante un corto periodo de tiempo en la década de los 70. Extrajeron alunita  $[KAl_2(SO_4)_2]$  de las pizarras sericítico-grafíticas del Llandoverly-Taranon situadas bajo los materiales detríticos del Terciario, para la obtención de aluminio (Caballero *et al.*, 1974; Cañada, 1974). Estas explotaciones dieron lugar a modificaciones importantes del terreno por excavación.

### Materiales y métodos

El muestreo se realizó durante el mes de agosto de 2006. En Madriguera, el muestreo fue sistemático, con una frecuencia de toma de muestras de 5 m o coincidiendo con un cambio de material. Los materiales muestreados en los niveles inferiores, bajo los materiales detríticos del Terciario, fueron esquistos grises oscuros, blancos y pizarras. Presentaban gra-

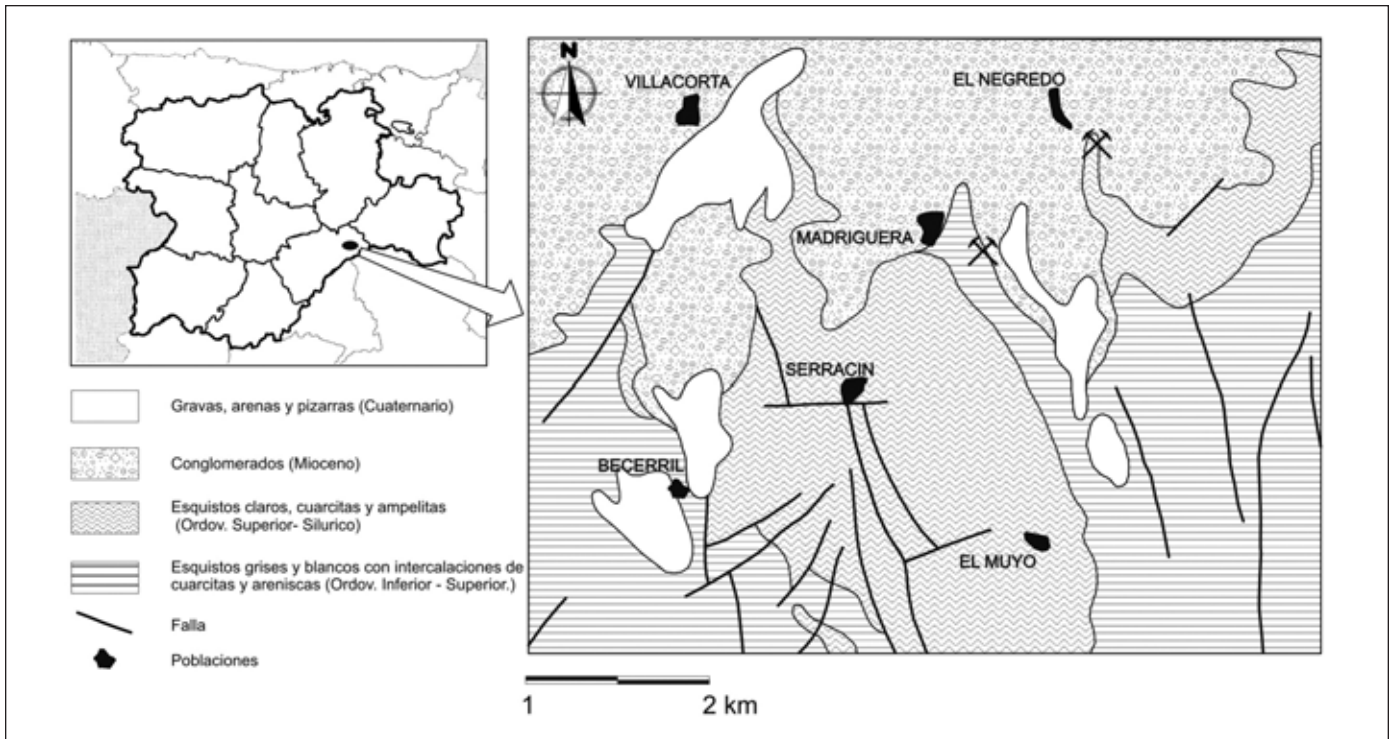


Figura 1. Mapa esquemático de situación y geología de Madriguera y El Negrodo (adaptado de Siemcalsa, 1997)  
 Figure 1. Schematic map of location and geology of Madriguera and El Negrodo (modified from Siemcalsa, 1997)

nos y moldes de pirita de tamaño inferior a 1 mm y planos con óxidos de hierro, cuarzo, moscovita y caolinita de tamaño variable. Las muestras de los niveles superiores eran materiales terciarios, principalmente brechas con clastos angulosos de esquistos y cuarcitas, sin matriz y con cemento de óxidos de hierro.

En El Negrodo, al ser un ambiente muy alterado, se tomó una muestra de cada material y estructura de alteración de cierta entidad. Así, se muestrearon pizarras alteradas que contenían láminas de óxido de hierro y precipitados de calcita; una brecha lutítica de óxidos de hierro; una brecha con clastos de pizarras no alteradas y cementada con óxidos de hierro; y dos zonas de fractura, una compuesta por alunita y venas hidrotermales de dirección N155 y N115 y la otra por esquistos con precipitados de calcita. En total se estudiaron 18 muestras de rocas: 13 muestras se recogieron en Madriguera (7 en la Corta Grande y 6 en la Corta Pequeña) y 5 en El Negrodo. Posteriormente fueron molidas en el laboratorio.

En El Negrodo también se tomaron muestras de agua en un manantial situado en la base de los materiales ferríferos y en dos charcas situadas aguas abajo del mismo. Los parámetros de pH, Eh, conductividad y temperatura se analizaron *in situ*. Las muestras se

recogieron en recipientes de 500 ml de plástico. En el laboratorio se filtraron (Minisart Plus 0,45  $\mu\text{m}$ ) y se refrigeraron a 4 °C hasta su análisis.

Para alcanzar los objetivos planteados, se realizaron análisis geoquímicos, mineralógicos e hidroquímicos. Los primeros consistieron en un análisis instrumental de activación de los neutrones (INAA) de 35 elementos (Au, Ag, As, Ba, Br, Ca, Co, Cr, Cs, Fe, Hf, Hg, Ir, Mo, Na, Ni, Rb, Sb, Sc, Se, Sn, Sr, Ta, Th, U, W, Zn, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb y Lu) y un análisis de fluorescencia de rayos X (XRF) para determinar la concentración de los elementos mayoritarios ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$  y  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) de las 18 muestras de rocas. Ambos análisis se llevaron a cabo en los laboratorios ActLabs (Canadá).

El estudio mineralógico se basó en un análisis por difracción de rayos X (DRX) en polvo-total de las 18 muestras de roca para identificar los minerales presentes en ellas y en un análisis mediante microscopía electrónica de barrido ambiental (ESEM) con detector de energía dispersiva de rayos X (EDAX) con el fin de identificar en qué minerales estaba presente el arsénico. Ambos análisis se llevaron a cabo en el Centro de Apoyo Tecnológico de la Universidad Rey Juan Carlos.

Finalmente, en el Centro de Análisis de Aguas, S.A (CAASA) se analizaron las muestras de agua, determinándose Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> y K<sup>+</sup> mediante espectrometría de adsorción atómica; Mg<sup>2+</sup> y Ca<sup>2+</sup> por complexometría; Cl<sup>-</sup> a través del método argentométrico de Mohr; HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> y CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> con acidimetría; y SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, B<sup>3+</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> y SiO<sub>2</sub> mediante espectrofotometría de absorción. Los elementos traza (Au, Ag, As, Ba, Be, Bi, Br, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Ga, Gd, Ge, Hf, Hg, Ho, I, In, La, Mo, Nd, Ni, Os, Pb, Pd, Pr, Pt, Rb, Re, Ru, Sb, Sc, Se, Sn, Sr, Ta, Te, Th, Ti, Tl, U, V, Zr, W, Y, Zn, Ce, Sm, Eu, Tb, Er, Tm, Yb y Lu) se analizaron mediante espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS) en los laboratorios ActLabs.

## Resultados y discusión

### Resultados geoquímicos

Las muestras de brechas ricas en óxidos de Fe de El Negredo son las que presentan las concentraciones de arsénico más elevadas, con un valor medio de 134,30 mg/kg, siendo los elementos mayores dominantes el Fe, Ca y Al (Tabla 3). Los valores medios de arsénico para el conjunto de las muestras de Madriguera Corta Grande y Corta Pequeña son 7,65 mg/kg y 20,37 mg/kg respectivamente, siendo en esas muestras Si, Al y Fe los elementos mayores dominantes (Tabla 1 y 2).

	Min	Max	Media	SD
SiO <sub>2</sub> (%)	34,08	61,33	45,95	9,36
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	8,42	26,03	20,24	7,39
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	0,35	49,04	13,70	21,68
MnO (%)	0,001	0,054	0,015	0,022
MgO (%)	0,09	0,26	0,19	0,07
CaO (%)	0,61	0,07	0,17	0,20
Na <sub>2</sub> O (%)	0,51	1,06	0,73	0,24
K <sub>2</sub> O (%)	1,22	3,38	2,39	0,73
TiO <sub>2</sub> (%)	0,61	1,32	1,01	0,28
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	0,07	0,99	0,23	0,34
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	< 0,01	0,02	0,01	0,004
As (ppm)	< 0,50	12,10	7,65	7,17
Ba (ppm)	540,00	1200,00	855,51	257,35
Co (ppm)	4,00	189,00	39,57	68,59
Cr (ppm)	60,00	118,00	95,86	20,00
Cs (ppm)	2,00	6,00	3,86	1,57
Rb (ppm)	51,00	146,00	110,71	37,40
Sb (ppm)	< 0,10	2,00	1,18	0,67
Sc (ppm)	9,40	17,90	14,37	2,70
Th (ppm)	11,60	20,20	16,84	3,21
U (ppm)	3,70	14,90	7,66	4,07
La (ppm)	37,50	55,70	52,70	9,40
Ce (ppm)	75,00	127,00	105,57	15,77
Nd (ppm)	< 5,00	66,00	39,50	13,32
Sm (ppm)	5,80	10,60	7,57	1,97
Eu (ppm)	1,60	4,80	2,47	1,09
Yb (ppm)	2,00	5,20	3,91	1,11
Lu (ppm)	0,44	0,89	0,70	0,15

Tabla 1. Resumen de las concentraciones de los elementos mayores y traza de las muestras de roca de Madriguera Corta Grande  
 Table 1. Summary of major and trace elements concentrations of the Madriguera Corta Grande rock samples

	Min	Max	Media	SD
SiO <sub>2</sub> (%)	30,36	54,44	47,28	9,03
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	7,87	26,98	23,29	8,18
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	0,62	53,01	13,96	19,96
MnO (%)	0,002	0,090	0,029	0,033
MgO (%)	0,08	0,98	0,38	0,34
CaO (%)	0,09	0,52	0,31	0,28
Na <sub>2</sub> O (%)	0,28	1,04	0,74	0,26
K <sub>2</sub> O (%)	1,08	2,59	2,08	0,52
TiO <sub>2</sub> (%)	0,61	1,41	1,07	0,27
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	0,01	0,23	0,15	0,05
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	0,01	0,02	0,011	0,005
As (ppm)	10,20	43,10	20,37	12,33
Ba (ppm)	410,00	1700,00	765,00	467,6
Co (ppm)	4,00	42,00	16,67	13,94
Cr (ppm)	63,00	119,00	93,67	19,47
Cs (ppm)	2,00	8,00	5,00	2,00
Rb (ppm)	51,00	112,00	91,17	22,53
Sb (ppm)	0,70	4,80	1,90	1,66
Sc (ppm)	8,70	20,80	14,87	4,17
Th (ppm)	131,10	24,30	16,12	4,18
U (ppm)	3,50	5,40	4,25	0,66
La (ppm)	37,80	81,40	57,02	15,11
Ce (ppm)	66,00	160,00	101,00	33,39
Nd (ppm)	27,00	70,00	37,83	16,56
Sm (ppm)	4,50	16,80	8,28	4,63
Eu (ppm)	1,60	3,70	2,37	0,87
Yb (ppm)	2,10	5,30	4,25	1,14
Lu (ppm)	0,38	0,76	0,62	0,13

Tabla 2. Resumen de las concentraciones de los elementos mayores y traza de las muestras de roca de Madriguera Corta Pequeña  
 Table 2. Summary of major and trace elements concentrations of the Madriguera Corta Pequeña rock samples

La concentración media de arsénico en El Negredo supera ampliamente tanto el valor medio de todas las muestras estudiadas (23,05 mg/kg) como el valor de fondo (28,5 mg/kg) fijado por Gómez *et al.* (2006) para las rocas sedimentarias de la Cuenca del Duero. Sin embargo, las concentraciones en El Negredo se encuentran dentro del rango de valores que hallaron dichos autores. Esos valores altos pueden estar relacionados con la gran abundancia de goethita y óxidos de hierro en el cemento de las brechas que se encuentran en las muestras de El Negredo que presentan un valor medio de contenido en hierro ( $Fe_2O_{3total}$ ) de 24,14% (Tabla 3). El valor medio de arsénico de las muestras estudiadas también supera el valor de fondo establecido por Gromet *et al.* (1984) de 28,40 mg/kg para formaciones lutíticas. Para el caso de Madriguera, tan sólo una muestra supera el valor de fondo de 28,5 mg/kg, con una concentración de  $Fe_2O_{3total}$  de 6,44% (Tabla 1 y 2).

### Resultados mineralógicos

Según los resultados de la DRX, los principales minerales presentes en las muestras de pizarras y esquistos de Madriguera son silicatos: cuarzo, moscovita y caolinita. En contrapartida los materiales detríticos terciarios contienen cantidades apreciables de minerales de óxidos de hierro, que no muestran concentraciones de arsénico detectables por el ESEM. Esos óxidos aparecen fundamentalmente como cemento de la roca detrítica.

Las muestras de pizarras, esquistos y brechas de El Negredo tienen una mayor variedad de minerales: silicatos (caolinita, cuarzo y moscovita), carbonatos (calcita y dolomita), óxidos de hierro (goethita) y otros óxidos (Mg y Ca). Al ser estudiadas las muestras con el ESEM y analizadas con EDAX, se ha identificado la presencia de arsénico en dos muestras. En los espectros de ambas muestras se observa un pequeño pico de arsénico que aparece prácticamente superpuesto con el pico de Mg, aunque se puede identificar la existencia del primero a partir de la deconvolución de la curva espectral (Figura 2).

En los yacimientos de Madriguera y El Negredo existen varios tipos de alteración: una de origen natural, representada por los cambios químicos y mineralógicos de los materiales paleozoicos como consecuencia de la superposición de una alteración hidrotermal, otra supergénica y otra alteración, en este caso fundamentalmente física, de origen antropogénico, representada por la excavación y exposición de esos materiales como consecuencia de las actividades mineras.

	Min	Max	Media	SD
SiO <sub>2</sub> (%)	4,18	10,37	9,28	4,04
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	8,29	35,67	15,35	11,59
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	0,14	66,32	24,14	32,46
MnO (%)	0,005	0,103	0,029	0,039
MgO (%)	0,14	14,40	3,89	6,10
CaO (%)	0,35	34,26	11,92	16,03
Na <sub>2</sub> O (%)	0,14	14,40	3,89	0,66
K <sub>2</sub> O (%)	0,48	6,64	1,88	2,67
TiO <sub>2</sub> (%)	0,01	0,26	0,12	0,09
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	0,09	2,03	0,93	0,90
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	< 0,01	0,03	0,02	0,01
As (ppm)	13,50	361,00	134,30	147,30
Ba (ppm)	290,00	950,00	590,00	240,10
Co (ppm)	2,00	21,00	8,20	7,60
Cr (ppm)	24,00	121,00	71,40	44,22
Cs (ppm)	1,00	5,00	2,60	1,52
Sb (ppm)	0,80	3,30	7,86	9,11
Sc (ppm)	3,00	11,20	7,20	3,16
Th (ppm)	0,90	7,00	3,74	2,73
U (ppm)	1,50	28,40	13,14	11,05
La (ppm)	2,00	22,10	11,24	7,76
Ce (ppm)	< 3,00	46,00	23,25	15,69
Sm (ppm)	1,70	14,30	4,86	5,35
Eu (ppm)	0,60	4,90	1,74	1,82
Yb (ppm)	0,30	2,20	1,58	0,83

Tabla 3. Resumen de las concentraciones de los elementos mayores y traza de las muestras de roca de El Negredo

Table 3. Summary of major and trace elements concentrations of the El Negredo rock samples

Respecto a un posible origen hidrotermal, hay que señalar que en el Sistema Central se han identificado 4 periodos de actividad hidrotermal (Tornos *et al.*, 2000), que por su cercanía pudieron haberse desarrollado también en la zona de estudio. La circulación de estos sistemas hidrotermales superficiales ha podido constituir la causa primaria para la alta concentración de arsénico en determinadas áreas y formaciones de la Cuenca, ligadas a la presencia de zonas con intensa alteración y a la presencia de depósitos ferríferos.

En El Negredo aparecen venas hidrotermales con alteración asociada, lo que puede interpretarse como indicativo de un ambiente proximal en el sistema de circulación hidrotermal. Este tipo de sistemas constituyen una fuente primaria de arsénico (Smedley y Kinniburgh, 2002).

La alteración supergénica posterior de sulfuros habría removilizado metales como el Fe en fase acuo-

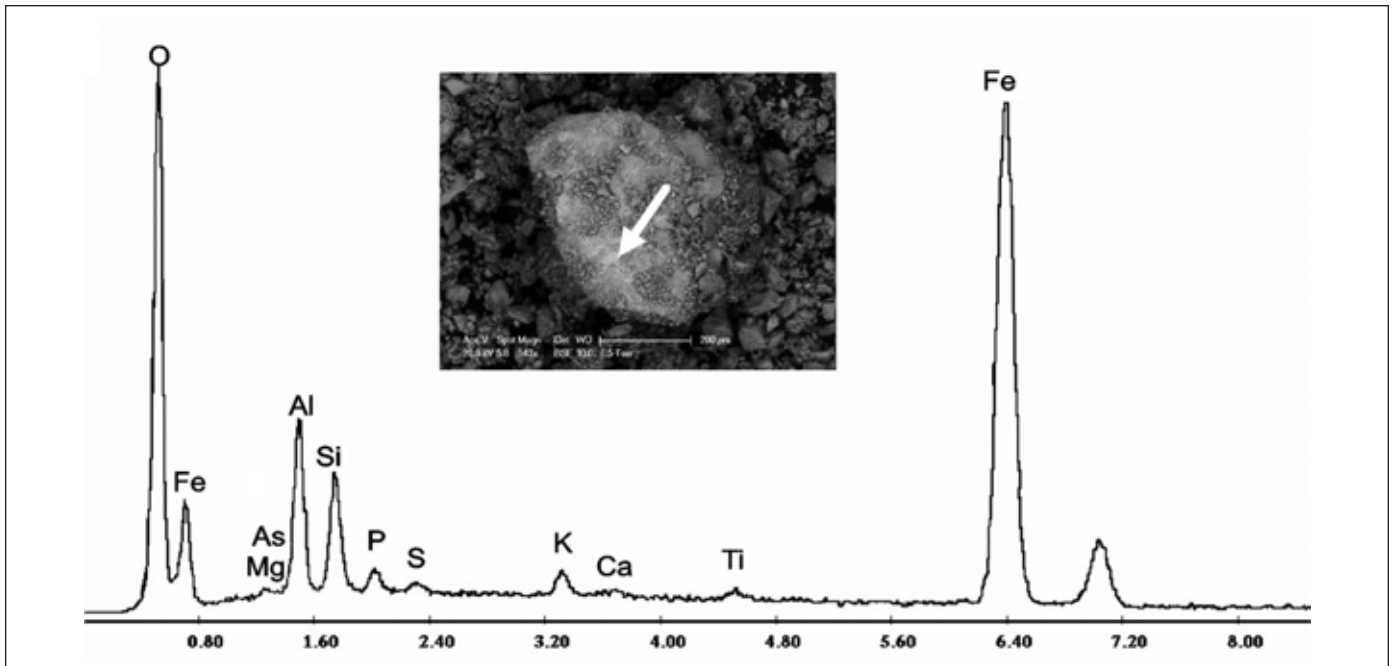


Figura 2. Imagen del ESEM y espectro de la partícula sometida al análisis EDAX  
 Figure 2. ESEM image and spectrum of the subjected particle to EDAX analysis

sa, generándose corrientes de aguas superficiales ricas en ese metal que dieron lugar a la precipitación de óxidos de Fe junto con la deposición de material detrítico en el medio sedimentario, formándose así las brechas y conglomerados cementados por óxidos de hierro, de edad terciaria. En esos procesos de alteración/removilización, el arsénico también fue movilizado y posteriormente coprecipitado/absorbido en dichos materiales.

Por el contrario, Madriguera podría asociarse a una zona distal del sistema de circulación hidrotermal, lo que explicaría la menor concentración de arsénico en los materiales terciarios de esta localidad (7,65 µg/l en Madriguera Corta Grande y 20,37 µg/l en la Corta Pequeña frente a 134,3 µg/l en El Negrodo).

### Resultados hidroquímicos

Se trata de aguas bicarbonatadas cálcicas y magnésicas. Los resultados muestran que la concentración de arsénico no supera el límite legal de 10 µg/l (Tabla 4). Tanto el valor máximo (2,49 µg/l) como el medio (1,74 µg/l) están muy alejados de dicha concentración. La muestra de agua con mayor concentración de arsénico es la tomada en la salida del manantial, con una concentración de 2,49 µg/l. Las dos muestras recogidas aguas abajo presentan una concentración de 1,42

y 1,31 µg/l. Se puede deducir que aunque existen en el entorno rocas ricas en arsénico, no se produce transferencia de este elemento al agua subterránea, al menos en las condiciones actuales y para las aguas subterráneas más superficiales.

El valor medio hallado de la concentración de arsénico en el agua está muy alejado de los obtenidos por otros autores en la cuenca del Duero y del Tajo (Tabla 5). En gran medida esta falta de similitud puede deberse a que las aguas analizadas en la zona de estudio no corresponden a aguas subterráneas de las mismas unidades acuíferas o en las mismas condiciones fisicoquímicas o que su edad y tiempo de residencia es inferior al de aquellas con valores altos de concentración de arsénico, que pueden corresponder a flujos de mayor carácter regional. De la misma manera, los valores bajos de arsénico descartan la contaminación antrópica, mientras que en algunas zonas de la Cuenca del Duero, las aguas subterráneas más superficiales pueden estar contaminadas por vertidos agropecuarios (Barroso *et al.*, 2002).

### Conclusiones

Tanto los análisis geoquímicos como los mineralógicos demuestran que los óxidos de hierro que aparecen en los materiales terciarios estudiados acumulan

	Min	Max	Media	SD
pH	7,33	7,83	7,65	0,28
Cond (µS)	610,00	852,00	735,33	121,23
Eh (mV)	179,20	186,90	183,37	3,89
Tª (°C)	20,60	21,10	21,67	1,44
Cl <sup>-</sup> (mg/l)	9,55	43,33	29,87	17,90
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/l)	4,00	50,08	33,55	25,65
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/l)	362,40	456,08	422,80	52,40
Na <sup>+</sup> (mg/l)	8,04	17,12	14,03	5,19
Mg <sup>2+</sup> (mg/l)	28,60	49,27	41,42	11,19
Ca <sup>2+</sup> (mg/l)	66,58	89,56	79,65	11,81
K <sup>+</sup> (mg/l)	0,82	7,00	2,98	3,48
SiO <sub>2</sub> (mg/l)	0,32	6,08	2,30	3,28
Li <sup>+</sup> (mg/l)	0,052	0,061	0,058	0,005
As (µg/l)	1,21	2,49	1,74	0,65
Ba (µg/l)	146,00	245,00	188,00	51,18
Co (µg/l)	0,015	0,033	0,024	0,009
Cs (µg/l)	0,001	0,011	0,004	0,006
Rb (µg/l)	0,24	0,84	0,54	0,30
U (µg/l)	1,70	4,05	3,02	1,20
La (µg/l)	0,002	0,002	0,002	0
Ce (µg/l)	0,006	0,007	0,006	0,0006
Nd (µg/l)	0,002	0,003	0,002	0,0006
Sm (µg/l)	0,001	0,003	0,002	0,002
Eu (µg/l)	0,007	0,011	0,009	0,002
Yb (µg/l)	0,001	0,002	0,001	0,001

Tabla 4. Resumen de los parámetros físico-químicos y de las concentraciones de los elementos mayores y traza de las muestras de agua  
 Table 4. Summary of physico-chemical parameters and major and trace elements concentrations of the water samples

arsénico en concentraciones apreciables. En El Negredo, donde estos materiales son muy abundantes, las concentraciones de arsénico son anormalmente elevadas.

No se ha detectado la acumulación de arsénico en las arcillas presentes en el área de estudio, aunque no se puede descartar que en el pasado contuvieran arsénico adsorbido y que éste ya se haya desorbido y transferido a las aguas superficiales y subterráneas.

Aunque en la actualidad es muy improbable que se esté produciendo un aporte de arsénico a la fase acuosa (en todos los casos su concentración es inferior al límite de potabilidad), no se debe descartar que ese aporte pueda ocurrir en el futuro. Así, aunque se descarta la idea de que las altas concentraciones de arsénico detectadas en las aguas subterráneas de la Cuenca del Duero (Gómez *et al.*, 2006) tengan su origen en los materiales estudiados (al menos en las condiciones actuales), si se llegasen a dar cambios en las condiciones físico-químicas del agua (p.e. aumento de la alcalinidad), se podría producir una desorción de arsénico de los materiales terciarios. El posible proceso de movilización de arsénico a las aguas que tendría lugar sería la desorción del mismo de los óxidos e hidróxidos de hierro y manganeso en condiciones alcalinas y oxidantes.

#### Agradecimientos

Agradecemos a D. Gilberto del Rosario y a D. Jesús Merino del Centro de Apoyo Tecnológico de la Universidad Rey Juan Carlos la asistencia prestada en la realización de los análisis de microscopía electrónica y de difracción de rayos X respectivamente.

#### Referencias

Amasa, S.K. 1975. Arsenic pollution at Obuasi goldmine, town and surrounding countryside. *Environmental Health Perspectives*, 12, 131 – 135.  
 Aragonés Sanz, N., Palacios Diez, M., Avello de Miguel, A.,

Localización	Concentración media y/o rango de As (µg/l)	Referencia
Madrid (Cuenca del Tajo)	Verano: 12,70 Invierno: 26,40	Aragonés Sanz <i>et al.</i> (2001)
Madrid (Cuenca del Tajo)	25,00	Hernández-García y Custodio (2004)
Valladolid (Cuenca del Duero)	38,00 (< 1,00 - 177,00)	Calvo Revuelta <i>et al.</i> (2003)
Salamanca (Cuenca del Duero)	0,30 - 482,00	García-Sánchez y Álvarez Ayuso (2003)
Cuenca del Duero	93,07 (20,00 - 260,00)	García-Sánchez <i>et al.</i> (2005)
Cuenca del Duero	40,83 (0,42 - 613,45)	Gómez <i>et al.</i> (2006)

Tabla 5. Resumen de las concentraciones de arsénico halladas en las aguas subterráneas por otros autores  
 Table 5. Summary of arsenic concentrations found in groundwater by other authors

- Gómez Rodríguez, P., Martínez Cortés, M., Rodríguez Bernabeu, M.J. 2001. Nivel de arsénico en abastecimientos de agua de consumo de origen subterráneo en la Comunidad de Madrid. *Revista Española de Salud Pública*, 75, 421 – 432.
- Armietta, M.A., Rodríguez, R., Aguayo, A., Ceniceros, N., Villasenor, G., Cruz, O. 1997. Arsenic contamination of groundwater at Zimapan, Mexico. *Hydrogeology Journal*, 5 (2), 39 – 46.
- Azcue, J.M., Nriagu, J.O. 1995. Impact of abandoned mine tailings on the arsenic concentrations in Moira Lake, Ontario. *Journal of Geochemical Exploration*, 52, 81 – 89.
- Barroso, J.L., Lillo, J., Sahún, B., Tenajas, J. 2002. Caracterización del contenido de arsénico en las aguas subterráneas de la zona comprendida entre el río Duero, el río Cega y el Sistema Central. *Jornadas sobre Presente y futuro del agua subterránea en España y la Directiva Marco Europea*, Zaragoza, 77 - 84.
- Berg, M., Stengel, C., Kim Trang, P.T., Hung Viet, P., Sampson, M.L., Leng, M., Samreth, S. and Fredericks, D. 2007. Magnitude of arsenic pollution in the Mekong and Red River Deltas – Cambodia and Vietnam. *Science of the Total Environment*, 372, 413 – 425.
- Berg, M., Tran, H. C., Chuyen Nguyen, T., Viet Pham, H., Schertenleib, R. and Giger W. 2001. Arsenic contamination of groundwater and drinking water in Vietnam: a human health threat. *Environmental Science & Technology*, 35 (13), 2621 – 2626.
- Boletín Oficial del Estado. 2003. Real Decreto 140/2003, de 7 de febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano. *BOE* 45 (21 febrero 2003), 7228 – 7245.
- Boletín Oficial del Estado. 2005. Real Decreto 9/2005, de 14 de enero, por el que se establece la relación de actividades potencialmente contaminantes del suelo y los criterios y estándares para la declaración de suelos contaminados. *BOE* 15 (18 enero 2005), 1833 – 1843.
- Caballero, A., Meléndez del Valle, E., Martín Vivaldi, J.L. 1974. Yacimientos españoles de bauxitas y alunitas. *Boletín Geológico y Minero*, LXXXV(I), 32 – 42.
- Calvo Revuelta, C., Álvarez-Benedí, J., Andrade Benítez, M., Marinero Díez, P., Bolado Rodríguez, S. 2003. Contaminación por arsénico en aguas subterráneas en la provincia de Valladolid: variaciones estacionales. *Estudios de la zona No Saturada del Suelo*, VI, 91-98.
- Cañada, F. 1974. El yacimiento de alunita de Negredo (Segovia). Consideraciones sobre su génesis. *Boletín Geológico y Minero*, LXXXV(IV), 430 – 435.
- DOCE. 1998. Directiva 98/83/CE del Consejo, de 3 de noviembre de 1998, relativa a la calidad de las aguas destinadas al consumo humano. *DOCE* 300 (5 de diciembre de 1998), 32 – 54.
- Finkelman, R.B., Belkin, H.E., Zheng, B. 1999. Health impacts of domestic coal use in China. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 96, 3427 – 3431.
- García-Sánchez, A., Álvarez-Ayuso, E. 2003. Arsenic in soils and waters and its relation to geology and mining activities (Salamanca Province, Spain). *Journal of Geochemical Exploration*, 80, 69 – 79.
- García-Sánchez, A., Moyano, A., Mayorga, P. 2005. High arsenic contents in groundwater of central Spain. *Environmental Geology*, 47, 847 – 854.
- Goldberg, S., Glaubig, R.A. 1988. Anion sorption on a calcareous, montmorillonitic soil – arsenic. *Soil Science Society of America Journal*, 52, 1297 – 1300.
- Gómez, L.P., L.P., Lillo, J. and Sahún, B. 2006. Naturally occurring arsenic in groundwater and identification of the geochemical sources in the Duero Cenozoic Basin, Spain. *Environmental Geology*, 50, 1151 – 1170.
- Gromet, L.P., Dymek, R.F., Haskin, L.A. and Korotev, R.L. 1984. The “North American shale composite”: its compilation, major and trace element characteristics. *Geochim Cosmochim Acta*, 48, 2469 – 2482.
- Hernández-García, M.E., Fernández Ruiz, L. 2002. Presencia de arsénico de origen natural en las aguas subterráneas del acuífero detrítico del Terciario de Madrid. *Boletín Geológico y Minero*, 113, 119-130.
- Hernández-García, M.E., Custodio, E. 2004. Natural baseline quality of Madrid Tertiary Detrital Aquifer groundwater (Spain): a basis for aquifer management. *Environmental Geology*, 46, 173-188.
- Hindmarsh, J.T. 2000. Arsenic, its clinical and environmental significance. *Journal of Trace Elements in Experimental Medicine*, 13, 165-172.
- Hopenhayn-Rich, C., Biggs, M.L., Smith, A.H. 1998. Lung and Kidney cancer mortality associated with arsenic in drinking water in Córdoba, Argentina. *International Journal of Epidemiology*, 27, 561 – 569.
- IGME. 1980. *Investigación Hidrogeológica de la Cuenca del Duero: sistemas nº8 y 12*. Grafic, Ibergesa, Madrid, 75 pp.
- Masud Karim, MD. 2000. Arsenic in groundwater and health problems in Bangladesh. *Water Research*, 34 (1), 304 – 310.
- Moreno Grau, M.D. 2003. *Toxicología Ambiental. Evaluación de riesgo para la salud humana*. McGraw Hill, Madrid, 370 pp.
- NRC. 1999. *Arsenic in drinking water*. National Research Council, National Academy Press, Washington, 330 pp.
- Rodríguez, R., Ramos, J.A., Armietta, A. 2004. Groundwater arsenic variations: the role of local geology and rainfall. *Applied Geochemistry*, 19, 245 – 250.
- Sahún, B., Gómez, J.J., Lillo, J., del Olmo, P. 2004. Arsénico en aguas subterráneas e interacción agua-roca: un ejemplo en la Cuenca Terciaria del Duero (Castilla y León, España). *Revista de la Sociedad Geológica de España*, 17 (1-2), 137 – 155.
- Siemcalsa. 1997. *Mapa Geológico y Minero de Castilla y León. Escala 1:400.000*. Junta de Castilla y León. CD-Room.
- Smedley, P.L., Kinniburgh, D.G. 2002. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*, 17, 517-568.
- Smedley, P.L., Kinniburgh, D.G., Macdonald, D.M.J., Nicolli, H.B.; Barros, A.J., Tullio, J.O., Pearce, J.M. and Alonso, M.S. 2005. Arsenic associations in sediments from the loess aquifer of La Pampa, Argentina. *Applied Geochemistry*, 20, 989 – 1016.
- Smedley, P.L., Nicolli, H.B., Macdonald, D.M.J., Barros, A.J.,



- Tullio, J.O. 2002. Hydrogeochemistry of arsenic and other inorganic constituents in groundwaters from La Pampa, Argentina. *Applied Geochemistry*, 17, 259 – 284.
- Smith, A.H., Goycolea, M., Haque, R., Biggs, M.L. 1998. Marked increase in bladder and lung cancer mortality in a region of northern Chile due to arsenic in drinking water. *American Journal of Epidemiology*, 147 (7), 660 – 669.
- Smith, A.H., Hopenhayn-Rich, C., Bates, M.N., Goeden, H.M., Hertz-Picciotto, I., Duggan, H.M., Wood, R., Kosnett, M.J., Smith, M.T. 1992. Cancer risks from arsenic in drinking water. *Environmental Health Perspectives*, 97, 259 – 267.
- Tornos, F., Delgado, A., Casquet, C., Galindo, C. 2000. 300 Million years of episodic hydrothermal activity: stable isotope evidence from hydrothermal rocks of the Eastern Iberian Central System. *Mineralium Deposita*, 35, 551-569.
- Welch, A.H., Westjohn, D.B., Helsel, D.R. and Wanty, R.B. 2000. Arsenic in ground water of the United States: occurrence and geochemistry. *Ground Water*, 38, 589 – 604.

Recibido: abril 2009

Revisado: abril 2009

Aceptado: mayo 2009

Publicado: julio 2009

