

# The Valborraz tungsten mine: Description of a potential source of arsenic pollution

CÁRDENES, V.<sup>1,2</sup>, PARADELO, R.<sup>3</sup>, RUBIO, A.<sup>2</sup> and MONTERROSO, C.<sup>1</sup>

(1) Departamento de Edafoloxía e Química Agrícola, Facultade de Bioloxía, Universidade de Santiago de Compostela, Campus Sur s/n, 15782, Santiago de Compostela (Spain). E-mail: victor@valdeorras.com

(2) Área de Petrología y Geoquímica, Departamento de Geología, Universidad de Oviedo, C/ Jesús Arias de Velasco s/n, 33005 Oviedo (Spain).

(3) Equipe Matières organiques des sols, UMR Bioemco (Biogéochimie et Ecologie des Milieux Continentaux), Centre INRA Versailles-Grignon, Bâtiment EGER, 78850 Thiverval-Grignon (France). E-mail: Remigio.Paradelo@grignon.inra.fr

## Abstract

Soil contamination levels were studied in the land affected by an abandoned tungsten mine in Valdeorras (NW Spain). The mine worked mainly in the first half of the twentieth century, and it was definitely closed by 1953. Soil samples were taken in thirteen points within the mine (including both natural soils and soils developed over mine wastes), and in two natural soils close to the mine area. Total heavy metals (Fe, Zn, Ni and Cu) and As were analyzed by X-ray fluorescence in sieved (< 2 mm) ground samples. Extremely high As levels ( $>1000 \text{ mg kg}^{-1}$ ) were found in all the samples of the mine area, whereas for the heavy metals analyzed no abnormally high concentrations were observed. Although high As background levels are common in soils developed over slates in the region, the concentrations found for the natural soils within the mine were too high to have a geological origin, and they are probably due to contamination from the close mine dumps. The As concentrations in the mine soils were higher than in the natural soils, ranging from 0.5-1% approximately. The highest As concentrations (near 4%) were found in iron oxyhydroxide deposits, which precipitate directly from water in some places in the area. This high As concentrations represent a certain threat to environmental health which has not been quantified yet. Although additional research is needed to determine the potential ecological and human health risks associated with the mine, our results suggest that this location could act as a dangerous As source.

**Key words:** arsenic; tungsten, soil pollution.

## INTRODUCCIÓN

La contaminación por arsénico supone una grave amenaza para la salud humana y medioambiental. El As es un elemento ampliamente distribuido por la corteza terrestre, que puede movilizarse tanto por causas naturales como por la acción del hombre (SMEDLEY & KINNIBURGH, 2005), y cuya concentración en la corteza terrestre es aproximadamente de 1,8 mg kg<sup>-1</sup> (LIDE, 1996). El As no es un elemento necesario para los seres humanos, y sus compuestos son altamente tóxicos para microorganismos, plantas y animales, estableciéndose su LC<sub>50</sub> para humanos en 1 mg por kg de peso corporal, el mismo orden de magnitud que su concentración en la corteza (DANI, 2010).

La minería del tungsteno es una fuente potencial de contaminación para este elemento (JUNG & THORNTON, 1994; LIU *et al.*, 2010), al formar parte el As frecuentemente de la paragénesis del tungsteno (BOYLE & JONASSON, 1973), principalmente en forma de arsenopirita, que es la principal veta del arsénico

(HURLBUT & KLEIN, 1985; VAUGHAN, 2006). Esta relación se aprovecha en tareas de prospección geoquímica aplicadas a la minería de tungsteno, donde se interpreta la aparición de As como indicio (ÖZCAN & ÇAĞATAY, 1988). Las vetas de arsenopirita están frecuentemente enriquecidas en otros metales como oro, cobre, plata, plomo... de modo que no es sorprendente que la minería metálica sea la principal causa de las emisiones antropogénicas de As.

Las minas de tungsteno de Valborraz, conocidas también como *mina de Casaio* o *mina dos Alemáns*, están situadas en la comarca de Valdeorras, en el valle del río Valborraz, cerca del pueblo de Casaio (Figura 1). La explotación del tungsteno está estrechamente relacionada con conflictos bélicos. Durante las dos Guerras Mundiales y la Guerra de Corea, Galicia fue un punto de interés estratégico para los países contendientes, ya que de ahí provenía la mayoría de tungsteno utilizado en la industria bélica. Se pueden establecer tres etapas bien diferenciadas en la minería del tungsteno relacionadas con los conflictos mencionados (GARCÍA TATO, 1996; GURRIARÁN, 2000).

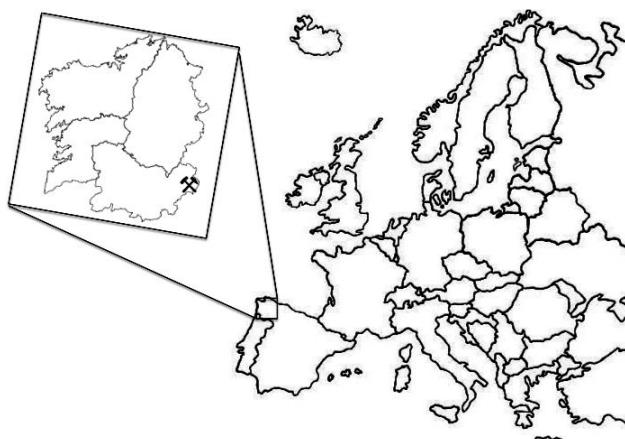


Figura 1. Mapa de situación de las minas de Valborraz.

La primera etapa comprende los años de la I Guerra Mundial (1914 – 1918), estando la producción en manos de la empresa belga “Mines de Tungsteno de Balborraz”. La extracción de tungsteno continuó hasta la conclusión de la guerra, abandonándose a continuación las instalaciones.

La segunda etapa de explotación arranca poco antes de la II Guerra Mundial. La Alemania Nazi conocía la existencia de los yacimientos de tungsteno de Galicia, enviando equipos e ingenieros alemanes que en 1938 construyeron nuevas instalaciones y accesos a las minas. Como mano de obra se utilizaron presos políticos provenientes del bando perdedor de la Guerra Civil Española. Estos años fueron muy intensos para la zona, ya que los servicios secretos aliados intentaban impedir que el tungsteno

llegara a su destino en Alemania, saboteando y comprando todo el mineral que podían a los mineros y trabajadores que a su vez lo extraían a escondidas de los guardias alemanes. Las labores mineras cesaron en 1945, con la caída del régimen nazi.

La tercera y última etapa coincide con la Guerra de Corea, de 1950 a 1953. En este período la explotación se llevó a cabo por empresas españolas, que aprovecharon los restos de las infraestructuras construidas por los alemanes. Entre las nuevas instalaciones que se construyeron destaca un horno que se utilizaba para calentar la arsenopirita como parte final del proceso de refinado del tungsteno (TERRÓN MENDAÑA, 1989). Al finalizar la guerra, las instalaciones fueron abandonadas una vez más, encontrándose en la actualidad en estado de ruina (Figura 2).



Figura 2. Imágenes de las instalaciones de la mina hacia 1944 (izquierda, fotografía: Instituto de Estudios Valdeorreses), y en la actualidad (derecha, fotografía: Víctor Cárdenes).

Habiendo observado los autores la existencia de residuos de los hornos más de medio siglo después del abandono de las instalaciones, se sospechó la presencia de contaminación por As en el recinto de la mina, al identificarse las escorias encontradas como escorodita ( $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Con el fin de valorar la existencia y, en su caso, el alcance de la contaminación, se realizaron dos campañas de muestreo de suelos, en otoño de 2009 e

invierno de 2010, y se estudiaron los niveles de As en los suelos naturales y escombreras dentro de la mina, comparándolos con los niveles en suelos naturales de la región.

## DESCRIPCIÓN DE LA ZONA DE ESTUDIO

Las minas de Valborraz se encuentran en la parroquia de Casaio, en el Concello

de Carballeda de Valdeorras (Ourense). Las instalaciones mineras están situadas a una altitud de 1.300 m, en una zona montañosa con fuertes pendientes, sobre una ladera con orientación N y de difícil acceso. La superficie total del área minera es de unos 0,5 km<sup>2</sup>, y en la zona se localizan numerosas escombreras y bocaminas.

Las minas se encuentran ubicadas en el flanco sur del Sinclinal de Truchas, megaestructura situada en el dominio del Ollo de Sapo de la Zona Centro Ibérica del Macizo Ibérico (JULIVERT *et al.*, 1972). Durante la Orogenia Varisca, el dominio del Ollo de Sapo sufrió un proceso de deformación (PÉREZ-ESTAÚN, 1978) con tres fases de deformación bien diferenciadas (MARCOS, 1973), junto con un metamorfismo sin-cinemático asociado que alcanza para el sinclinal de Truchas la zona de la clorita. En el Sinclinal de Truchas solo están presentes la primera y la tercera fases de deformación. En la primera de las fases de deformación se formaron pliegues asimétricos vergentes al N, con una esquistosidad de plano axial bien desarrollada. Durante la tercera fase de deformación, con la misma dirección que la primera, se generaron pliegues de amplia longitud de onda, con esquistosidad de crenulación asociada y repartida heterogéneamente.

La serie estratigráfica está constituida por rocas de edad ordovícica y silúrica, principalmente pizarras y cuarcitas (GARCÍA-GUINEA *et al.*, 1997). Es en esta megaestructura donde se concentra el principal yacimiento mundial de pizarras para cubiertas (CÁRDENES *et al.*, 2008). Intruyendo en estos materiales, y con carácter post-cinemático respecto a la fase principal de deformación, se reconocen facies de

rocas graníticas. Estas intrusiones generaron intensas aureolas de metamorfismo térmico de contacto en los materiales de alrededor. En estos granitos aparecen indicios de mineralizaciones de wolframita, scheelita, molibdenita y arsenopirita. Los niveles productivos de tungsteno se localizan en los diques de cuarzo asociados a la intrusión del granito en las pizarras y en las cuarcitas (BODEGA, 1982). En las pizarras, los diques aparecen en mayor número, pero con menores potencias y regularidad que en las cuarcitas, debido al distinto comportamiento mecánico de cada tipo de roca.

El clima de la zona es riguroso, con inviernos fríos y veranos calurosos, y se caracteriza por una ligera continentalización, con precipitaciones elevadas distribuidas irregularmente a lo largo del año, y que se produce en forma de nieve durante el invierno. La temperatura media anual es de 8-9°C, y las precipitaciones anuales están en torno a 800-900 mm. El rigor de las temperaturas propicia que las heladas intensas sean frecuentes durante buena parte del año. Por término medio, las precipitaciones pueden empezar a ser de nieve a finales de septiembre, aunque su persistencia no se confirma hasta mediados de noviembre. Las características termopluviométricas provocan la aparición de procesos de meteorización física como la crioclastia y condicionan un menor grado de alteración química de los suelos (MARTÍNEZ CORTIZAS & PÉREZ ALBERTI, 1999). La vegetación mayoritaria en la mina es brezal de *Erica*, con zonas de abedul, y *Sphagnum*.

## METODOLOGÍA

Se tomaron muestras de suelo en trece puntos dentro del recinto minero, así como

en dos puntos fuera del mismo, que se usaron como controles (Tabla 1, Figura 3). Las muestras C1 a C3 son suelos naturales (es decir, no desarrollados sobre residuos mineros) situados dentro del recinto de la mina. Las muestras C4 y C5 son suelos naturales fuera de la mina, desarrollados sobre el mismo material geológico que los

suelos C1 a C3: pizarras Ordovícicas de la Formación Luarca. Las muestras M1 a M9 son los suelos dentro de la mina, todos desarrollados sobre residuos mineros y escombreras. La muestra O es un precipitado de óxidos de hierro depositado en la superficie de una zona de encharcamiento dentro de la mina.

Clave	Descripción	Coordenadas UTM, huso 29	Altitud
C1	Suelo natural dentro de la mina	X: 683926.4, Y: 4684442.0	1425 m
C2	Suelo natural dentro de la mina	X: 684019.4, Y: 4684406.2	1380 m
C3	Suelo natural dentro de la mina	X: 684075.7, Y: 4685117.9	1270 m
C4	Suelo natural fuera de la mina	X: 683438.5, Y: 4689030.8	1280 m
C5	Suelo natural fuera de la mina	X: 667262.3, Y: 4697942.2	685 m
M1	Suelo desarrollado sobre escombrera	X: 683989.5, Y: 4684190.5	1450 m
M2	Suelo desarrollado sobre escombrera	X: 684024.6, Y: 4684234.1	1425 m
M3	Material fino en escombrera	X: 684028.6, Y: 4684307.3	1400 m
M4	Suelo desarrollado sobre escombrera	X: 683946.9, Y: 4684403.9	1415 m
M5	Suelo desarrollado sobre escombrera	X: 684068.8, Y: 4684453.3	1360 m
M6	Suelo desarrollado sobre escombrera	X: 684089.9, Y: 4684429.6	1350 m
M7	Suelo desarrollado sobre escombrera	X: 684123.6, Y: 4684525.9	1340 m
M8	Escombrera sin vegetación	X: 684097.9, Y: 4684744.4	1305 m
M9	Escombrera lavadero y hornos	X: 683811.7, Y: 4685073.0	1240 m
O	Óxidos de hierro precipitados	X: 684056.3, Y: 4684435.9	1360 m

Tabla 1. Relación de muestras.

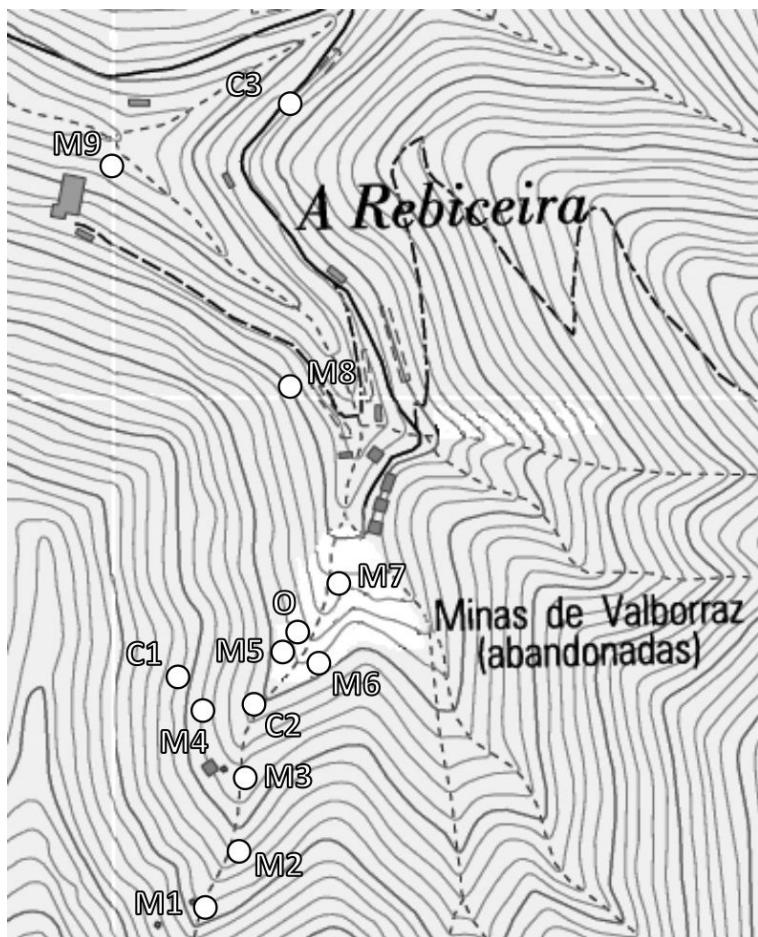


Figura 3. Localización de los puntos de muestreo.

La mayoría de los suelos muestreados no mostraron diferenciación edáfica, de modo que en muchos casos las muestras se tomaron en los primeros centímetros desde la superficie. Cuando se observaron distintos horizontes, se tomaron muestras también del horizonte subsuperficial. Esta escasa diferenciación se observó tanto para los suelos de mina como para los naturales. Los suelos de mina, puesto

que son por norma general muy jóvenes, no han desarrollado una diferenciación en horizontes, y solamente se observa la aparición de un delgado horizonte A con poca materia orgánica en las zonas con vegetación (Figura 4). Los suelos naturales de esta zona tampoco presentan una fuerte diferenciación edáfica, ya que se trata de suelos coluviales sujetos a fuertes procesos erosivos, con un constante rejuvenecimiento.



Figura 4. Perfil del suelo en el punto M7.

Todos los suelos de mina (M1 a M9) se clasificarían como Tecnosoles en el esquema de la WRB, puesto que se han desarrollado recientemente sobre residuos mineros (F.A.O., 2006). En general son suelos de perfil AC o AR, delgados y con muy escasa diferenciación en horizontes. Los suelos C1 a C3 son todos ellos suelos delgados en zonas de pendiente, con vegetación de *Erica*,

desarrollados sobre coluvios de pizarra, muy pedregosos, sin diferenciación clara de horizontes y con una fuerte acumulación de materia orgánica. Probablemente serían clasificados como Umbrisoles (F.A.O., 2006), en base a la ausencia de otros horizontes de diagnóstico aparte del úmbrico. Los suelos C4 y C5 están situados a una distancia de 4 y 20 km de la mina, respectivamente. La

secuencia de horizontes para el suelo C4 es la siguiente: A (0-15 cm) AC (15-25 cm) R; se encuadraría dentro de los Leptosoles debido a su bajo espesor. El suelo C5 se desarrolla sobre un espeso manto de coluvios (más de cuatro metros) en una zona estable, y es por lo tanto el de mayor grado de diferenciación edáfica. La secuencia de horizontes para este suelo sería: A (0-10 cm), Bw (10-40 cm) C1 (40-60 cm) C2 (60-80 cm) C3 (>80 cm), y posiblemente se clasificaría como un Cambisol (F.A.O., 2006).

Las muestras se secaron al aire y se tamizaron por 2 mm antes de su análisis. El pH se determinó en una suspensión acuosa y en KCl 0,1N (en ambos casos con una relación sólido líquido 1:2,5), según se describe en GUITIÁN & CARBALLAS (1976). Para las determinaciones de elementos totales las muestras fueron molidas en un mortero de ágata. Las concentraciones de C, N y S totales se determinaron en un analizador Elementar Vario Macro. Las concentraciones totales

de metales pesados y As se determinaron por fluorescencia RX en un equipo Phillips PW 1404, con tubo de rayos X de Sc-Mo.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Todas las muestras tomadas fueron ácidas o fuertemente ácidas, siendo los valores de pH más bajos para los suelos de mina que para los suelos naturales (Tabla 2). Aunque los suelos naturales llegan a presentar valores de pH en agua por encima de 5 (C4 y C5), todos los suelos (naturales y de mina) presentaron valores de pH en KCl menores de 5, llegándose en algunos casos a valores extremos por debajo de 3 (M3, M7, M8). Estos valores de pH son los esperados para suelos sobre materiales de partida ácidos bajo un clima húmedo; además, en el caso de los suelos de mina, especialmente cuando existen sulfuros, la tendencia a la acidificación es más acusada, por lo que no es raro observar valores tan bajos como los encontrados aquí.

		pH <sub>w</sub>	pH <sub>KCl</sub>	C total (%)	N total (%)	C/N	S total (%)
Suelos naturales	C1	4,8	3,8	5,7	0,42	14	0,05
	C2	4,3	3,6	10,6	0,75	14	0,06
	C3	4,9	3,9	8,4	0,50	17	0,04
	C4A	5,0	3,9	2,4	0,26	9	0,02
	C4C	5,4	4,4	1,3	0,20	6	0,04
	C5A	5,8	4,8	3,3	0,30	11	0,04
	C5Bw	5,4	3,9	0,4	0,09	5	0,02
	C5C <sub>1</sub>	5,4	3,9	0,3	0,08	3	0,02
Suelos de mina	M1A	4,0	3,3	2,9	0,18	16	0,41
	M1C	3,8	3,4	0,61	0,08	8	0,45
	M2	5,2	3,9	6,0	0,41	15	0,06
	M3	3,5	2,8	0,25	0,05	5	0,78
	M4	3,9	3,5	0,23	0,07	4	0,21
	M5	3,9	3,9	6,0	0,42	14	0,42
	M6	3,8	3,6	0,39	0,05	8	0,44
	M7A	3,1	3,0	0,61	0,07	9	0,59
	M7C	3,0	2,9	0,52	0,06	9	0,53
	M8	3,3	2,9	5,1	0,29	18	0,36
Precipitados	O	3,9	3,9	2,59	0,20	13	0,90

Tabla 2. Propiedades generales de los suelos.

Las concentraciones de carbono y nitrógeno totales, que indican el contenido en materia orgánica de los suelos, oscilaron notablemente entre muestras, siendo mayores en los horizontes superficiales que en los subsuperficiales, como es lógico. En general, los suelos naturales presentaron concentraciones mayores de C y N que los suelos de mina, aunque hay que destacar que en algunos de estos últimos las concentraciones fueron muy elevadas (M1, M2, M5, M8).

Todos los suelos de mina están enriquecidos en azufre con respecto a los naturales, se hallen estos dentro o fuera del recinto de la mina, indicando así la presencia de mayores cantidades de sulfuros en los residuos mineros que en los materiales de partida de los suelos naturales. El contenido de azufre es muy bajo en estos (inferior al 0,06%), mientras que es significativamente mayor en los suelos de mina (entre 0,06 y 0,60%, con un 0,90% como valor máximo en el precipitado de óxidos de hierro). La

presencia de sulfuros en los materiales de partida es seguramente la fuente de acidez de los suelos, puesto que se ha encontrado una elevada correlación negativa entre el contenido de azufre y el pH en agua ( $r = -0.90^{**}$ ). Este elemento también está relacionado con la presencia de As, como se verá (Figura 5).

La Tabla 3 muestra las concentraciones totales de Fe, metales pesados y As en las muestras. Los suelos situados en la mina presentan concentraciones de Fe (8,2-23,6%) mayores que las de los suelos situados fuera de la misma (3,2-6,7%), lo que indica que el material de partida es más rico en hierro en la zona de la mina. Las concentraciones de Zn no fueron particularmente altas, y en todo caso los suelos de la mina estuvieron en el mismo

rango que los suelos fuera de la mina. Las concentraciones de Cu y Ni fueron muy variables dentro de los diferentes suelos de mina, aunque en general se observó que los suelos dentro de la mina tienen concentraciones ligeramente mayores que los suelos control. Las concentraciones de estos tres elementos se encontraron por debajo de los valores considerados fitotóxicos (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 1984), con las excepciones del Ni en el suelo M1, y Cu en los suelos M1 y M3. Globalmente, las concentraciones de Cu, Ni y Zn en los suelos de la mina pueden considerarse moderadas, especialmente teniendo en cuenta que las zonas afectadas por minería metálica pueden presentar valores mucho más elevados para estos elementos (JOHNSON *et al.*, 1995).

		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> )
Suelos naturales	C1	12,4	34	61	74	3423
	C2	10,4	64	95	144	2212
	C3	8,5	18	38	62	1210
	C4A	6,7	53	48	86	45
	C4C	6,2	20	33	94	29
	C5A	3,2	19	37	53	104
	C5Bw	3,4	23	22	56	72
	C5C <sub>1</sub>	4,0	31	22	70	65
Suelos de mina	M1A	17,3	128	130	85	10318
	M1C	18,0	109	9	43	14419
	M2	9,9	66	16	104	4954
	M3	21,4	39	295	59	1101
	M4	9,6	31	5	64	5926
	M5	23,6	108	88	32	14475
	M6	8,8	nc	nc	53	5669
	M7A	10,0	54	28	53	8243
	M7C	9,8	34	10	49	10045
	M8	9,3	nc	nc	nc	13460
Precipitados	M9	8,2	40	50	106	5713
	O	31,5	nc	nc	nc	39578
Fitotoxicidad		-	100	125	400	20-50

Tabla 3. Composición total de las muestras, y umbrales de toxicidad en suelo según Kabata-Pendias y Pendias (1984).

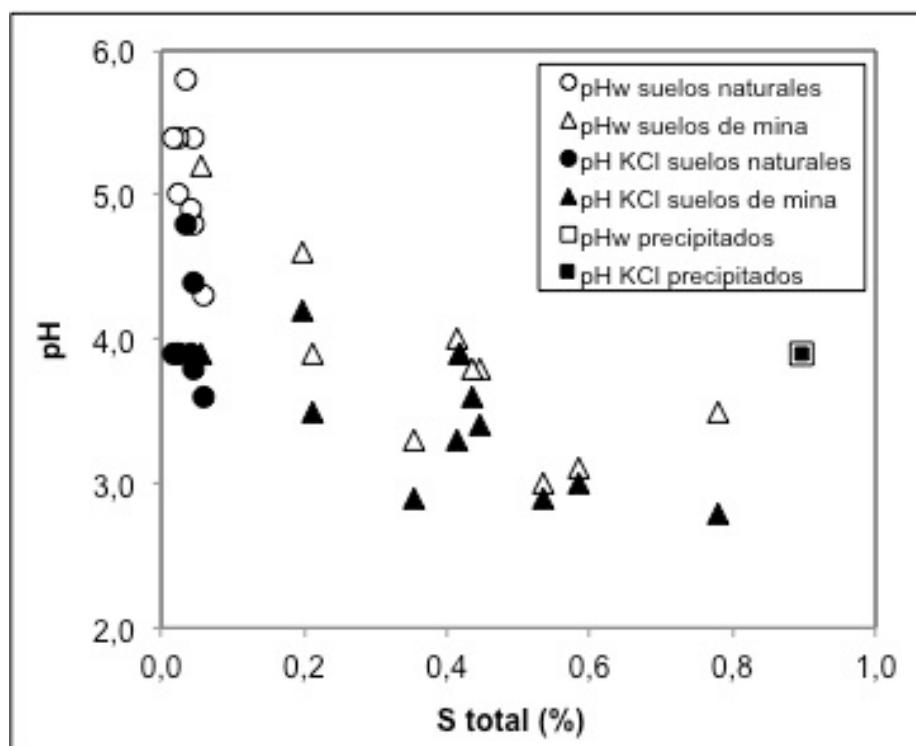
Las concentraciones de As de los suelos dentro de la mina (sean naturales o desarrollado sobre residuos) son mucho mayores que la de los suelos control (C4 y C5), que ya de por sí son bastante elevadas para lo común en suelos naturales, que no suelen presentar concentraciones superiores a 10 mg kg<sup>-1</sup> (ADRIANO, 2001). Estas

elevadas concentraciones de As en suelos naturales presumiblemente no contaminados se pueden explicar teniendo en cuenta que el fondo geoquímico para la región es de unos 20 mg kg<sup>-1</sup> (GUITIÁN OJEA, 1992), y que los suelos tienden a incrementar sus concentraciones de As con respecto al material de partida. Así, los suelos naturales

desarrollados sobre pizarras en la región pueden llegar a presentar concentraciones de arsénico por encima de  $150 \text{ mg kg}^{-1}$  (MACÍAS & CALVO, 2008), por lo que los valores de los suelos C4 y C5, entre 29 y  $104 \text{ mg kg}^{-1}$ , aún siendo elevados, entran dentro de lo esperado.

Sin embargo, esto no puede explicar las altísimas concentraciones de As de los suelos dentro de la mina, no encontrándose ningún valor por debajo de  $1000 \text{ mg kg}^{-1}$ , y superándose en muchos casos los  $10000 \text{ mg kg}^{-1}$ . Los tres suelos naturales (C1 a C3) presentan concentraciones en el rango  $1210\text{-}3423 \text{ mg kg}^{-1}$ , con un valor medio de  $2282 \text{ mg kg}^{-1}$ , mientras que los suelos de mina (M1-M9) presentan valores mayores, entre

$5669\text{-}14475 \text{ mg kg}^{-1}$ , con un valor medio de  $8575 \text{ mg kg}^{-1}$ . La mayor concentración corresponde a los precipitados de óxidos de hierro, que alcanzan un valor de casi  $40000 \text{ mg kg}^{-1}$ . Estos valores son tan altos que no puede dudarse de que su origen no es natural, sino antropogénico y ligado a las actividades mineras en la zona, y parece también claro que los suelos naturales (C1-C3) han debido ser contaminados de algún modo por causa de la propia actividad. Se ha encontrado también una correlación positiva entre la concentración de arsénico y el porcentaje de azufre ( $r=0.84^{**}$ ), de modo que se puede decir que la presencia del arsénico en estas muestras está ligada a sulfuros como la arsenopirita.



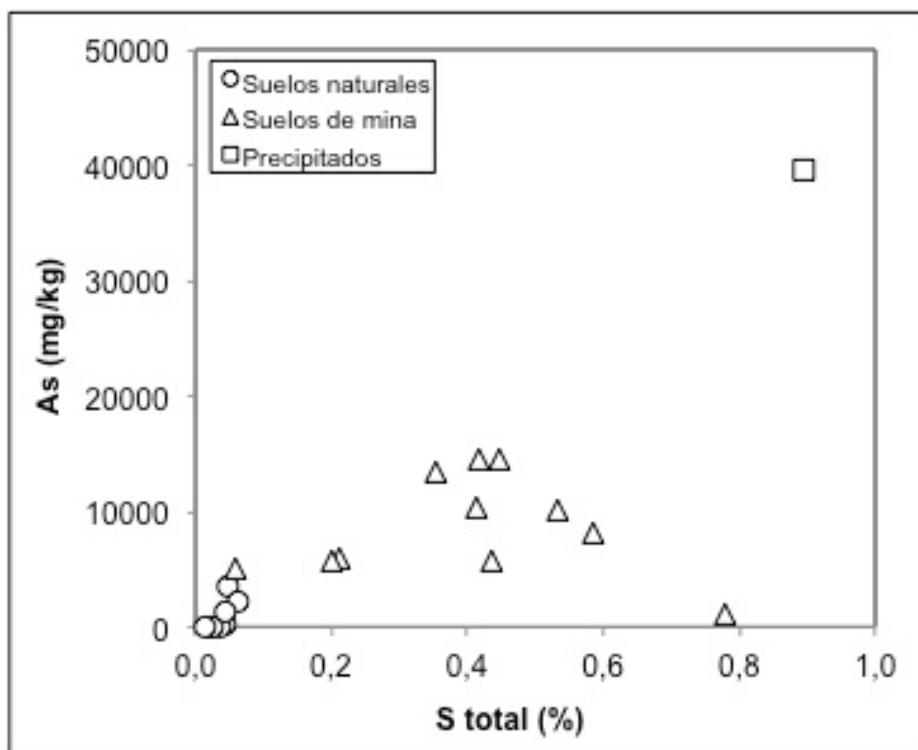


Figura 5. Variación del pH y la concentración de As con la concentración de S.

Desde el punto de vista toxicológico, si el valor del  $LC_{50}$  en humanos se establece en  $1 \text{ mg kg}^{-1}$ , y teniendo en cuenta que muchos de los suelos dentro de la mina presentaron concentraciones de arsénico entre 1000 y  $10000 \text{ mg kg}^{-1}$ , podemos calcular que la cantidad de suelo contaminado que sería necesario ingerir para alcanzar este umbral en un adulto de 70 kg oscilaría entre 7 y 70 gramos, mientras que para un niño de 25 kg serían entre 2,5 y 25 gramos. Aunque es improbable que un humano pueda consumir estas cantidades de suelo, hay que recordar que el  $LC_{50}$  indica la dosis letal para el 50% de una población, por lo que el riesgo asociado a esta zona es notablemente alto.

En la actualidad se están realizando estudios sobre las formas químicas en las que se encuentra el As en los suelos de la mina, así como sobre su movilidad y disponibilidad potencial para las plantas. Se maneja como hipótesis que el abundante hierro de las rocas de la zona, precipitado en grandes cantidades en las zonas mal drenadas de la zona, podría jugar un papel importante en la movilidad del As. Varios autores han destacado ya la baja movilidad del As debido a la baja solubilidad de la escorodita en las escombreras y la elevada capacidad de los oxihidróxidos de hierro para la adsorción de As (RICHMOND et al., 2004; GARCÍA-SANCHEZ et al.,

2010), y en esta dirección apunta el hecho de que las mayores concentraciones de As total hayan sido encontradas en los precipitados de óxidos de hierro.

## CONCLUSIONES

Los suelos de las minas de Valborraz presentan concentraciones anormalmente altas de arsénico, originadas como consecuencia de la minería del tungsteno que se desarrolló principalmente durante la primera mitad del siglo XX. Aunque hasta el momento no se han encontrado indicios de que esto haya dado lugar a un caso de contaminación del agua, las elevadas concentraciones de As hacen de la zona un área potencialmente peligrosa. Estas grandes cantidades de As en los suelos deben estar principalmente en formas no solubles o de escasa movilidad, puesto que hasta ahora no se ha detectado contaminación por arsénico en las aguas de la zona, a pesar de que el área de la mina es atravesada por torrentes de montaña. La elevadísima concentración de As encontrada en los óxidos de hierro precipitados en una de las zonas de encarcamiento sugiere un papel protagonista de este elemento en la inmovilización del As, que podría ser retirado de la disolución bien por coprecipitación o bien por adsorción sobre los óxidos de hierro. Sin embargo, y aunque se demostrase que el As aparece en formas poco móviles en las condiciones actuales, hay que tener en cuenta que cualquier modificación en las condiciones físicas o químicas del área contaminada puede dar lugar a cambios en la especiación y movilidad de este elemento, con efectos potencialmente negativos sobre el medio ambiente y la salud humana.

## REFERENCIAS

- ADRIANO, D. C. (2001). *Trace elements in terrestrial environments. Biogeochemistry, bioavailability and risk of metals.* Springer, New York.
- BODEGA, F. (1982). Resultados de la investigación en el Grupo “Tres Amigos”, Casayo (Orense). *Cadernos do Laboratorio Xeolóxico de Laxe*, 6, 441-458.
- BOYLE, R. W. and JONASSON, I. R. (1973). The geochemistry of arsenic and its use as an indicator element in geochemical prospecting. *Journal of Geochemical Exploration*, 2, 251-296.
- CÁRDENES, V., DE LA HORRA, R., MONTERROSO, C., GARCÍA-GUINEA, J. and PAIS, V. (2008). Depósitos de pizarras para cubiertas en la Península Ibérica. En: Resúmenes VII Congreso Geológico de España. Sociedad Geológica de España, Las Palmas de Gran Canaria.
- MARTÍNEZ CORTIZAS, A. and PÉREZ ALBERTI, A. (1999). *Atlas climático de Galicia.* Xunta de Galicia, Santiago de Compostela.
- DANI, S. U. (2010). Arsenic for the fool: An exponential connection. *Science of the Total Environment*, 408, 1842–1846.
- F.A.O. (2006). *World Reference Base for Soil Resources 2006.* Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome.
- GARCÍA-GUINEA, J., LOMBARDERO, M., ROBERTS, B. and TABOADA, J. (1997). Spanish Roofing Slate Deposits. *Transactions of the Institute of Mineral Metallurgy, Section B*, 106, 205-214.
- GARCÍA-SÁNCHEZ, A., ALONSO-ROJO, P. and SANTOS-FRANCÉS,

- F. (2010). Distribution and mobility of arsenic in soils of a mining area (Western Spain). *Science of the Total Environment*, 408, 4194-4201.
- GARCÍA TATO, I. (1996). *Valdeorras de cara al año 2000*. Instituto de Estudios Valdeorreses, Ourense.
- GUITIÁN OJEA, F. (ed.) (1992). *Atlas geoquímico de Galicia*. Xunta de Galicia, Santiago de Compostela.
- GUITIÁN, F. and CARBALLAS, T. (1976). *Técnicas de análisis de suelos*. Ed. Pico Sacro, Santiago de Compostela.
- GURRIARÁN, R. (2000). *Da prerromanización ao wolfram: Apuntamentos históricos das explotacións mineiras en Valdeorras*. Instituto de Estudios Valdeorreses, Ourense.
- HURLBUT, C. S. and KLEIN, C. (1985). *Manual of Mineralogy*. 20th ed. John Wiley and Sons, New York.
- I.A.R.C. (1982). Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans, vol. 23, Some Metals and Metallic Compounds. IARC, Lyon.
- JOHNSON, M. S., COOKE, S. A. and STEVENSON, J. K. (1994). Revegetation of metalliferous wastes and land after metal mining. En: Hester, R. E., Harrison, R. M. (Eds.), *Mining and its environmental impact*. Royal Society of Chemistry, Cambridge, pp. 31-48.
- JULIVERT, M., MARCOS, A. and TRUYOLS, J. (1972). L'évolution paléogéographique du Nord-Ouest de l'Espagne pendant l'Ordovicien-Silurien. *Bulletin de la Société Géologique de Bretagne*, 4, 1-7.
- JUNG, M. C. and THORNTON, I. (1994). Heavy metal contamination in soils and plants around a copper-tungsten mine in South Korea. *Environmental Geochemistry and Health*, 16, 92.
- KABATA-PENDIAS, A. and PENDIAS, H. (1984). *Trace elements in soils and plants*. CRC Press, Boca Raton.
- LIDE, D. R. (1996). *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 77th ed. CRC Press, Boca Raton.
- LIU, C., LUO, C., GAO, Y., LI, F., LIN, L., WU, C. and LI, X. (2010). Arsenic contamination and potential health risk implications at an abandoned tungsten mine, southern China. *Environmental Pollution*, 158, 820-826.
- MACÍAS, F. and CALVO, R., 2008. *Niveles genéricos de referencia de metales pesados y otros elementos traza en suelos de Galicia*. Consellería de Medio Ambiente e Desenvolvemento Sostible, Xunta de Galicia, Santiago de Compostela, 229 pp.
- MARCOS, A. (1973). Las series del Paleozoico inferior y la estructura hercíniana del occidente de Asturias (NW de España). *Trabajos de Geología*, 6, 1-113.
- ÖZCAN, A. and ÇA ATAY, M. N. (1988). Tungsten exploration in semiarid environment: Central Anatolian massif, Turkey. *Journal of Geochemical Exploration*, 31, 185-199.
- PÉREZ-ESTAÚN, A. (1978). Estratigrafía y estructura de la rama S de la Zona Asturoccidental-Leonesa. *Memorias del Instituto Geológico y Minero de España*, 92, 1-151.
- RICHMOND, W. R., LOAN, M., MORTON, J. & PARKINSON, G. M. (2004). Arsenic removal from aqueous solution via ferrihydrite crystallization control. *Environmental Science and Technology*, 38, 2368-2372.

- SMEDLEY, P. L. and KINNIBURGH, D. G. (2005). Arsenic in groundwater and the environment. En: O. Selenius (Ed.), *Essentials of Medical Geology: Impacts of the Natural Environment on Public Health*. Elsevier, Amsterdam, pp. 263-299.
- TERRÓN MENDAÑA, T. (1989). *El estraperlo del wolfram en las minas de Casaio*. Instituto de Estudios Valdeorreses, Ourense.
- VAUGHAN, D. J. (2006). Arsenic. *Elements*, 2, 71-75.