



Departament d'Enginyeria Minera i Recursos Naturals EPSEM
Av. Bases de Manresa, 64-73
08242 Manresa, Barcelona

Composició isotòpica de azufre en sulfats procedentes de las series evaporítiques del Bages

Pura Alfonso Abella
Josep Maria Mata-Perelló
Joan Carles Melgarejo Draper

Manresa, Diciembre, 2007

Introducción

El río Llobregat, algunos de sus afluentes y diversas fuentes y surgencias de la comarca del Bages presentan un elevado contenido en sales. Esto en buena parte puede ser debido por un lado a la interacción de esta agua con los materiales sedimentarios encajantes, los cuales en esta zona pueden contener niveles evaporíticos. Por otro lado, en esta área existen diversas explotaciones mineras de sales potásicas, las cuales generan grandes volúmenes de escombreras que podrían contribuir a una salinización de las aguas debido a un lixiviado, principalmente por las aguas de lluvia, que finalmente van a parar a los cursos fluviales de la cuenca del Llobregat. Sin embargo, en los últimos años las empresas mineras de la zona, han desarrollado importantes trabajos encaminados a evitar que los lixiviados de sus escombreras pudieran llegar al río.

Marco geológico

En la serie sedimentaria de esta área existen al menos dos paquetes con importantes contenidos en sales y sulfatos. Según Ayora (1995) la composición isotópica del sulfato del nivel inferior, en el cual se explotan las sales, los valores de $\delta^{34}\text{S}$ del sulfato es de +20 ‰, mientras que la del nivel superior es de +12,7‰.

A partir de estos resultados Otero i Soler (2002, 2003, 2007), intentan determinar el origen de las sales en las zonas del río Llobregat y sus afluentes localizados exclusivamente en zonas de posible influencia de las actividades mineras de la comarca. Para ello determinan la composición isotópica de fuentes y surgencias que se hallan en la cuenca hidrográfica de la zona, limitándose a las áreas con posibilidad de estar afectada por lixiviados de las escombreras de estas minas.

Mediante el presente trabajo que ahora se presenta, se pretende comparar la composición isotópica de azufre de los sulfatos de la mina Vilafruns (Sallent) con la de los sulfatos disueltos en aguas procedentes de una surgencia presente en la misma área, pero suficientemente alejada de las explotaciones mineras, de modo que pueda haber interactuado con los mismos materiales regionales que forman la mina pero que por su ubicación no pueda haber interactuado con los materiales provenientes de esta actividad minera.

Para ello se ha realizado un estudio de la composición isotópica de los sulfatos que acompañan a las sales en la mina Vilafruns (Sallent). Adicionalmente se analiza la

composición isotópica de un torrente que lleva un alto contenido en sales el cual se halla fuera del radio de posible contaminación de los productos de las minas de la zona (Fig. 1).

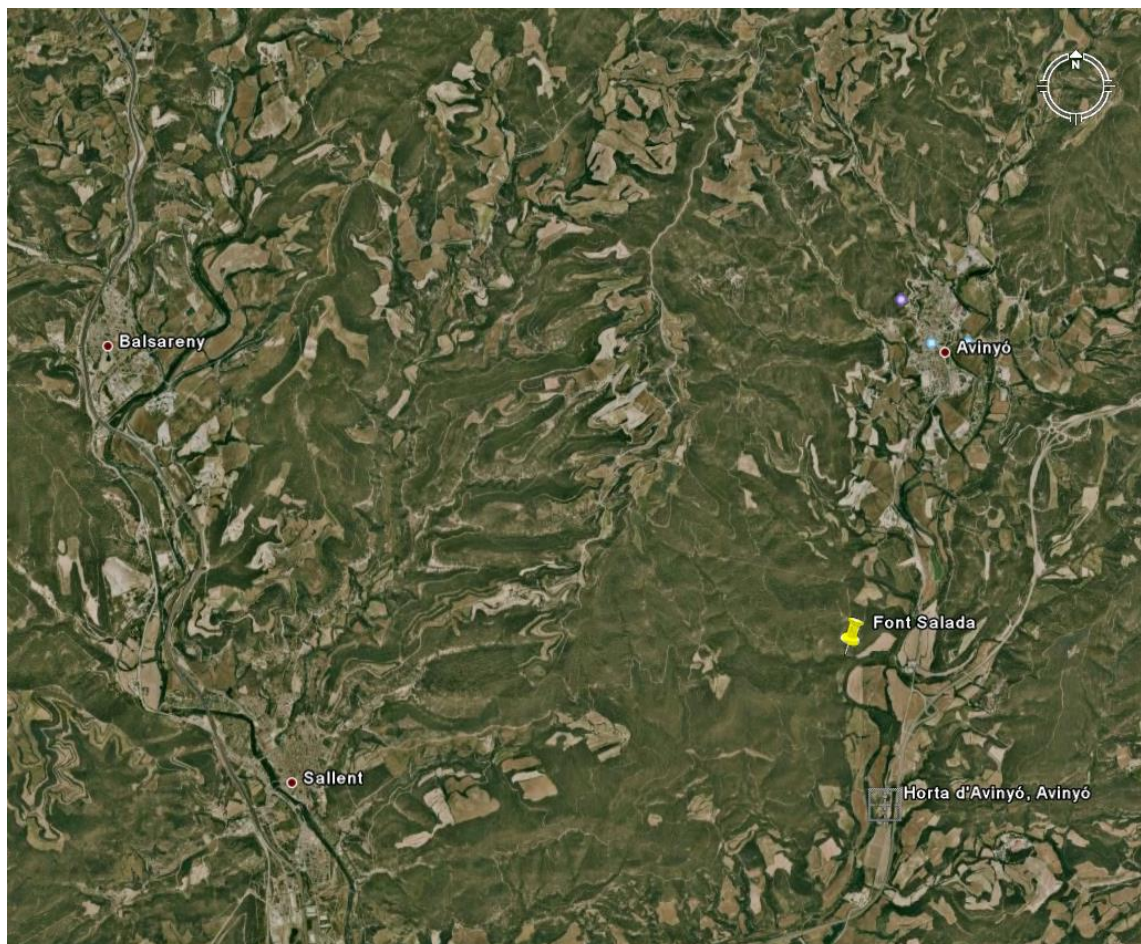


Figura 1. Localización de la Font Salada, donde se tomó la muestra de agua para el análisis isotópico de sus sulfatos.

Materiales

Se ha analizado la composición isotópica de azufre ($\delta^{34}\text{S}$) de los sulfatos presentes en una surgencia localizada en el término de Avinyó (cerca de Can Abadal y de su agregado Horta d'Avinyó), en la denominada Font Salada que brota en el Torrent Salat, afluente de la Riera Gavarresa (Fig. 2). El agua que brota de la surgencia presenta un elevado contenido en sales, mientras que la que proviene de las partes más elevadas del torrente es dulce.

En los alrededores de la surgencia precipitan abundantes sales y sulfatos. Además, los sedimentos depositados en los alrededores de la surgencia presentan una fuerte coloración rojiza y también oscuros, muy ricos en materia orgánica. El agua brota a través de unas fracturas satélites de la *falla del guix* entre afloramientos de los materiales de la *formación Artés* con calcolutitas y areniscas rojizas, alternantes con calizas y con algunos niveles de lignitos (que pueden proporcionar un cierto contenido orgánico a las aguas con hidrocarburos que convendría analizar)

El elevado contenido en sales de la surgencia es debido a la presencia de un anticlinal del substrato de sal de la *formación Cardona*. La presencia de este substrato salino puede estar favorecido por la *falla del Guix* y también por el límite meridional del *Anticlinal de Santa Maria d'Oló*, que a su vez ha favorecido las surgencias salinas en las cercanías de Santa Maria d'Olo, a nuestro levante.



Figura 2. Torrente de la Font Salada, donde se tomado la muestra de agua para el análisis isotópico de sus sulfatos.

Además, se han analizado cinco muestras de la mina de Vilafruns (Sallent). Las muestras corresponden diferentes unidades definidas en las series que constituyen las minas de sal de la comarca (Fig. 3).

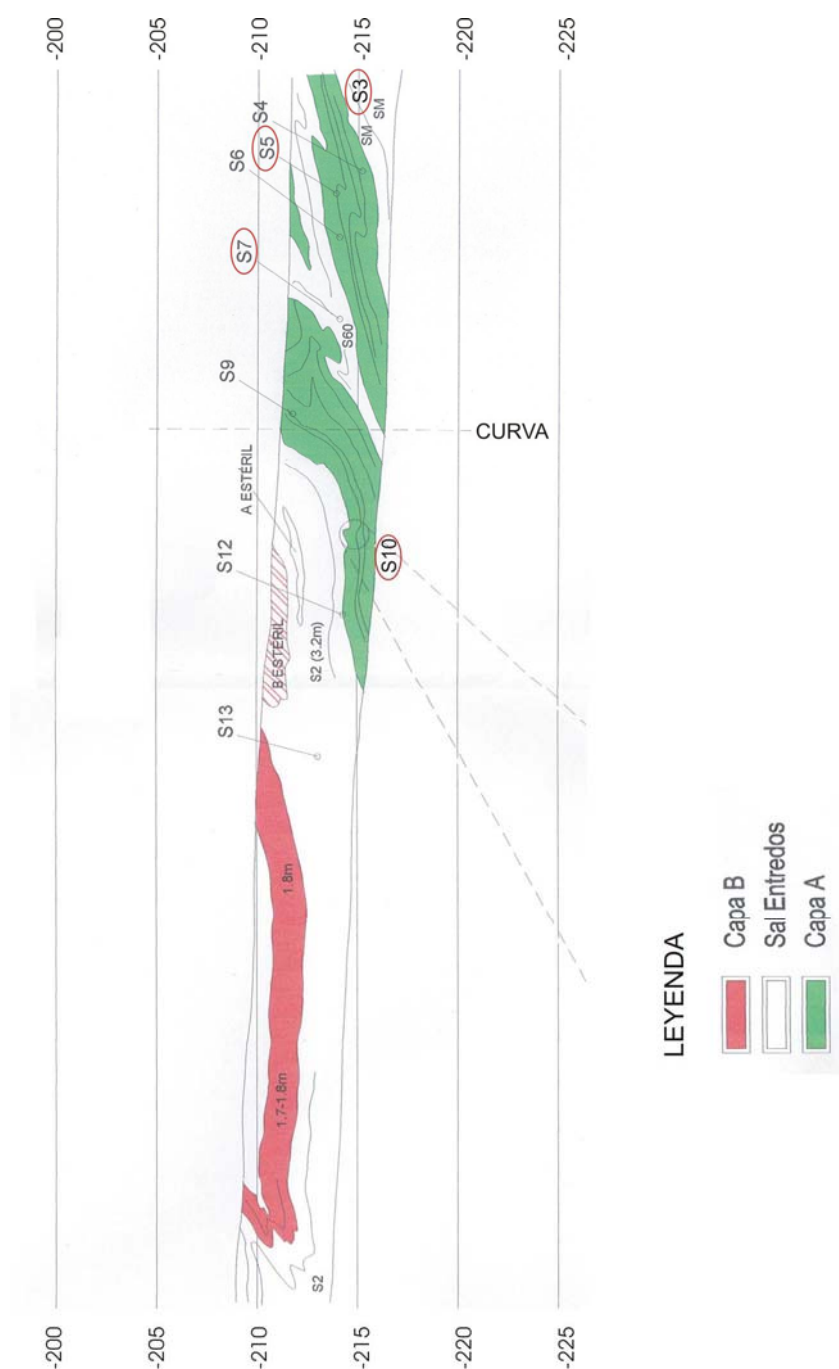


Figura 3. Corte y situación de las muestras en rampa Santos Inocentes, mina Vilafuns (Sallent).

Métodos analíticos

Las muestras se han analizado paralelamente en el Servicio de Isótopos Estables de la Universidad de Salamanca y En los Serveis Científico-Tècnics de la Universitat de Barcelona.

En el caso de las aguas el sulfato se ha obtenido mediante conversión a sulfato de bario. Para ello se ha calentado el agua, acidificando el agua con ácido clorhídrico y seguidamente se ha añadido cloruro de bario, se ha mantenido a unos 90°C durante media hora y dejado hasta que precipite en el fondo el sulfato de bario, el cual se filtra y posteriormente es analizado.

En el Servicio de Isótopos Estables de la Universidad de Salamanca los análisis ha sido realizados por el método Convencional de Robinson & Kusakabe (1975). En los Serveis Científico-Tècnics de la Universitat de Barcelona los análisis se realizaron mediante un espectrómetro Delta C Finnigan MAT de flujo con un analizador elemental acoplado, TC-EA de acuerdo al método de Giesemann *et al.* (1974). Los valores de $\delta^{34}\text{S}$ se presentan respecto al VCDT. El error es de $\pm 0,2$.

Resultados

Los resultados obtenidos (Tabla 1) muestran que la composición en las diferentes unidades de la mina presenta valores muy similares, entre 20 y 20.5‰ que, a su vez, son valores muy similares a los obtenidos por Ayora (1995). En el caso de la surgencia, esta da valores de 15.6 y 15.7‰.

Tabla 1. Composición isotópica $\delta^{34}\text{S}$ de los sulfatos presentes en la mina Vilafruns y en las aguas de la surgencia Font Salada.

Laboratorio	Muestra	Localización	$\delta^{34}\text{SCDT}$ (‰)
USAL	SURG-1	surgencia	15.7
USAL	S-5	mina	20.1
SCT (UB)	SURG-1b	surgencia	15.6
SCT (UB)	S-3	mina	20.5
SCT (UB)	S-5b	mina	20.4
SCT (UB)	S-7A	mina	20.0
SCT (UB)	S-7B	mina	20.3
SCT (UB)	S-10	mina	20.0

Discusión

Existe una gran controversia acerca del origen de la salinización de las aguas del río Llobregat y de sus afluentes en las proximidades de las explotaciones mineras de Súria-Sallent-Balsareny, así como diversas surgencias y pozos. Según los estudios realizados por Soler et al. (2006a, 2006b) el elevado contenido en sales de esta agua es debido en gran medida gracias a la acción del lixiviado de las escombreras de estas minas por esta agua.

Sin embargo en el área central de la comarca del Bages existen numerosos torrentes y surgencias que presentan un elevado contenido en sales, algunas de ellas se hallan ubicadas en zonas que de ningún modo pueden estar influenciadas por la actividad minera, aunque sí por la formación salina del subsuelo que atraviesa la comarca, desde Santa Maria d'Oló a Horta de Sant Joan, Sallent, Súria y Sant Mateu de Bages (lo mismo que ocurre en los sectores septentrionales de la comarca, en las inmediaciones de Cardona). Algunos ejemplos de estas agua son la surgencia de la Font Salada, la Font del rector y la Font del Bussé, cuyas aguas van a confluir a la Riera Gavarresa. Otros casos son la Font de Sant Antoni, perteneciente a la cuenca de la Riera d'Oló y la Font del Costa en la Riera del Relat. Muchas de estas surgencias se conocen desde tiempos remotos; por ejemplo, se sabe que el agua de la Font salada era ya apreciada por su elevado contenido en sales a comienzos del siglo X (Vilaseca i Pont y Comas i Manubens (2007).

El elevado contenido en aniones del agua de la surgencia estudiada, la Font salada, se aprecia en la Tabla 2 (Basas et al 2003).

Tabla 2. Composición en aniones del agua de la surgencia de la Font Salada (Basas et al. 2003)

Aniones	Agua en la surgencia	Agua en el torrente
Cl ⁻ (ppm)	15336	14413
NO ₃ ⁻ (ppm)	1.9	3.6
SO ₄ ²⁻ (ppm)	2919	2646
HCO ₃ ⁻ (ppm)	424	413
Q- (meq/l)	500	468

Por otro lado, los valores de $\delta^{34}\text{S}$ obtenidos en los sulfatos que se hallan disueltos en las aguas de esta surgencia dan unos valores de $+16.6 \pm 0.1\%$. Estos valores están dentro del rango de los valores obtenidos por Ayora et al. (1995) para los sulfatos de la unidad superior de la cuenca potásica subpirenaica, a la que pertenecen los sulfatos estudiados (Tabla 3).

Soler y Otero (2007a y 2007b) indican que algunos valores de $\delta^{34}\text{S}$, obtenidos en sulfatos procedentes de diferentes puntos del río Llobregat y de sus afluentes, son debidos a la lixiviación de las escombreras. Como se ha señalado anteriormente, todos los sectores analizados por estos autores, se hallan en zonas próximas a las labores mineras de la zona. Por ejemplo, analizan los sulfatos del torrente Riu d'Or, obteniendo un valor de $\delta^{34}\text{S}$ de $+15.7\%$. Este valor, para ellos, es atribuido a una mezcla de azufre con una composición de $+12.7\%$ y azufre procedente del sulfato de la escombrera, con un valor de $+20.0\%$. Sin embargo, este es el mismo valor de $\delta^{34}\text{S}$ que se ha obtenido para el sulfato de la surgencia Font saladada, muy lejos de las influencias de los lixiviados de las escombreras, tanto por la distancia como por la altura.

Tabla 3. Valores de $\delta^{34}\text{S}$ obtenidos por Ayora et al. (1995) a partir de un sondeo en Biurrun (Navarra) para la caracterización de la cuenca potásica subpireanica.

Unidad evaporítica	Muestra	profundidad	$\delta^{34}\text{S}$
Halita Superior	19	-375.50	+12.95
	22	-378.00	+13.55
	30	-385.00	+14.54
	32	-387.67	+14.92
	21	-390.00	+14.88
	18	-392.80	+15.21
	20	-393.40	+15.38
	17	-395.70	+14.76
	16	-397.00	+17.29
	38	-398.70	+18.08
	39	-399.75	+18.00
	40	-400.85	+19.13
	15	-402.50	+19.27
	41	-403.47	+23.55
Carnalita	44	-404.90	+19.39
	14	-405.00	+18.17
	46	-405.45	+21.31
	13	-407.80	+18.12
	48	-412.63	+20.15
	49	-413.27	+20.01
Silvita	51	-413.80	+20.68
	12	-414.00	+19.66
	23	-414.20	+19.58
	11	-415.00	+19.86
	52	-415.35	+21.19
Halita Inferior	10	-416.00	+20.93
	9	-417.50	+20.26
	8	-419.30	+20.07
	7	-427.50	+20.24
	6	-433.00	+20.24
	5	-436.20	+19.97
Anhidrita Basal	2	-437.50	+20.80
	1	-437.51	+21.25
	4	-437.52	+21.15
	3	-437.53	+20.90
	24	-438.30	+23.69
	25	-438.90	+23.14

Conclusiones

Por lo tanto, no se puede predecir el origen de la salinización de la cuenca del Llobregat únicamente a partir del estudio de los isótopos de azufre del sulfato presente en las aguas procedentes de las áreas mineras, ya que se obtienen resultados similares en otros lugares, como en la *Font Salada*, en donde ahora se ha estudiado o en otros lugares que han de ser motivo de estudio en el futuro para poder llegar a conclusiones más concluyentes. Ahora, sin embargo, si que se puede concluir que los análisis realizados exclusivamente en las zonas aledañas a las actividades mineras son totalmente insuficientes para llegar a una conclusión taxativa sobre el origen de la salinización de la cuenca del río Llobregat.

Es más, las muestras tomadas por otros autores en las cercanías de *falla del Guix* en la zona minera de Sallent son similares a las de la *Font Salada*, afectada por la misma falla, pero muy lejos de las explotaciones y a una cota superior. Y ahí, no puede hablarse de causas antrópicas. Y todo ello a pesar de que hacía el levante se amortigua la potencia de la falla, al mismo tiempo que disminuye la potencia de la cuenca salina del substrato (y por consiguiente la de la sal y la de los sulfatos asociados a ella).

Referencias

- Ayora, C., Taberner, C., Pierre, C., Pueyo, J.J. (1995). Modelling the sulfur and oxygen isotopic composition of sulfates through a halite-potash sequence: Implications for the hydrological evolution of the Upper Eocene Southpyrinean Basin. *Geoch. Cosmochim. Acta*, Vol. 59, 1799-1808.
- Basas, J., De las Heras, X., Torra, J. (2006). Estudi geoquímic del Torrent Salat d'Horta d'Avinyó. En prep.
- Giesemann, A., Jäger, H.J., Norman, A.L., Krouse, H.R., Brand, W.A. (1994). On-line sulfur-isotope determination using an elemental analyzer coupled to a mass spectrometer. *Anal. Chem.* 66, 2816-2819
- Robinson, B.W., Kusakabe, M. (1975). Quantitative preparation of sulfur dioxide for $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ analysis from sulfides by combustion with cuprous oxide. *Anal Chem* 47:1179–1181
- Soler, A., Otero, N. (2006a). Pla director de restauració hidrològica i ambiental dels runams salins en la conca del Llobregat (t.m. Sallent, Súria i Balsareny). Informe inédito. 134 p.
- Soler, A., Otero, N. (2006b). Mesures correctores en els runams salins del Cogulló, la Botjosa i Vilafruns (t.m. Sallent i Balsareny). Informe inédito. 182 p.
- Vilaseca i Pont, E., Comas i Manubens, A. (2007). Les fonts del Terme d'Avinyó. Ed. Grup Ecologista d'Avinyó. 248 p.