

New approach for the chemical characterization
of the remains of an abandoned mine using
spectroscopic techniques.

*Meategi abandonatu baten hondakinen
karakterizazio kimikorako teknika
espektroskopiko bidezko hurbilketa berria.*

Naiara Goyenaga Elias

2024

Bekak eta Finantzazioa

Tesi hau Euskal Herriko Unibertsitateko (UPV/EHU) bekari esker egin da. Era berean, doktorego tesiak euskaraz defendatu ahal izateko behar diren interpretazio lanak egiteko diru laguntzen deialdiaren barruan dago.

Horretaz gain, tesi honetan bildu diren lanak egin ahal izateko hurrengo ikerketa-proiektuen diru-laguntza eskertu nahi da:

(i) *Investigación estratégica para la protección y recuperación de la salud y la calidad del recurso suelo (BERRILUR II).*

Erakunde finantzatzailea: Eusko Jaurlaritzako Katedra. Programa: ETORTEK, ref IE06-179. (2006-2009)

Erakunde parte-hartzaileak: UPV/EHUko hurrengo taldeak: Kimika Analitikoa Saila, Ingeniaritza Kimikoa eta Ingurumenaren Ingeniaritza Saila, Zoologia eta Animalia Zelulen Biologia Saila, Landareen Biologia eta Ekologia Saila, Geodinamika Saila eta Gaiker, Labein, Neiker, Euve.

Ikertzaile Nagusia: Juan Manuel Madariaga (guztira 28 ikertzaile, 6 gure taldekoak).

(ii) *Salud del suelo y contaminación química: desarrollo y aplicación de tecnologías para identificación, diagnóstico y terapia (BERRILUR III).*

Erakunde finantzatzailea: Eusko Jaurlaritza. Programa: ETORTEK, ref. IE09-242. (2009-2011)

Erakunde parte-hartzaileak: UPV/EHUko hurrengo taldeak: Kimika Analitikoa Saila, Ingeniaritza Kimikoa eta Ingurumenaren Ingeniaritza Saila, Zoologia eta Animalia Zelulen Biologia Saila, Landareen Biologia eta Ekologia Saila, Geodinamika Saila eta Gaiker, Labein, Neiker, Euve.

Ikertzaile Nagusia: Juan Manuel Madariaga (guztira 32 ikertzaile, 10 gure taldekoak).

(iii) *A motako talde kontsolidatua.*

Erakunde finantzatzailea: Eusko Jaurlaritzako Hezkuntza, Unibertsitate eta Ikerketa Saila. (2007-2012)

Erakunde parte-hartzaileak: UPV/EHUko Kimika Analitikoa Saila.

Ikertzaile Nagusia: Juan Manuel Madariaga (guztira 10 ikertzaile).

(iv) *A motako talde kontsolidatua.*

Erakunde finantzatzailea: Eusko Jaurlaritzako Hezkuntza, Unibertsitate eta Ikerketa Saila. (2013-2018)

Erakunde parte-hartzaileak: UPV/EHUko Kimika Analitikoa Saila.

Ikertzaile Nagusia: Juan Manuel Madariaga (guztira 10 ikertzaile).

Bihotzean daudenei.

Summary / Laburpena

As early as 1987, the US Environmental Protection Agency recognised that *"... problems related to mining waste may be rated as second only to global warming and stratospheric ozone depletion in terms of ecological risk. The release to the environment of mining waste can result in profound, generally irreversible destruction of ecosystems."*

Among the various natural resources on which we depend, the soil is probably, one of our most precious resources, since it provides us with basic services. Thus, far from being a mere physical support, the soil constitutes itself as a source of resources and essential services for humans and ecosystems.

In the last decades, our society has witnessed a progressive and worrying degradation of our ecosystems, with the consequent alteration of the main biogeochemical cycles on which the functioning of the biosphere is based. A variety of human activities have contributed to this scenario. Some examples are the emission of pollutants, the burning of fossil fuels, the unsustainable consumption of raw materials, and the overexploitation of natural resources. Consequently, the provision of key ecosystem services is currently compromised, with potentially devastating results for humanity.

Surprisingly, the protection of the soil resource, whose health is inextricably linked to the survival of human beings, has often been ignored. In this sense, it should be noted that historically, because of the magnitude of the problem especially in the most industrialized countries, almost exclusive attention is being paid to soil contamination.

Given that this phenomenon represents a serious threat to human health and ecosystems, it is not surprising that significant resources have been invested in the study and remediation of contaminated soils.

However, beyond contamination, there are other threats to the functional integrity of the edaphic

Gure baliabide naturalen artean, lurzorua da, ziurrenik, urarekin eta airearekin batera, gure baliabiderik preziatuena, garrantzi handiko zerbitzuak ematen baitizkigu. Horrela, euskarri fisiko hutsa izatetik urrun, lurzorua bera da gizakiarentzat eta ekosistementzat ezinbestekoak diren baliabide eta zerbitzuen iturri.

Azken hamarkadetan, gure gizartea gure ekosistemen degradazio progresiboaren eta kezkarriaren lekuko izan da, eta horrek biosferaren funtzionamendua oinarritzen duten ziklo biogeokimiko nagusien aldaketa ekarri du. Giza jarduera ugari lagundu dute egoera horretan, besteak beste, erregai fosilak erretzeak, kutsatzaileak isurtzeak, lehengaien kontsumo jasanezinak eta baliabide naturalen gehiegizko ustiapenak. Horren ondorioz, gure gizartearentzat katastrofikoak izan daitezkeen emaitzak ekar ditzaketen giltzarri diren zerbitzu ekosistemikoak ematera konprometituta dago gaur egun.

Harrigarria bada ere, baliabide edafikoaren babesa, zeinaren osasuna gure espeziearen biziraupenari lotuta dagoen, sarritan alde batera utzi izan da. Ildo horretan, azpimarratzekoa da, problematikaren garrantziaren ondorioz, arreta ia eskusiboa jarri zaiola lurzoruaren kutsadurari. Historikoki herrialde askotan egin den hau, bereziki landu da herrialde industrializatuenetan eta garatuenetan.

Fenomeno hori giza osasunerako eta ekosistemetarako mehatxu larria denez, ez da harritzekoa kutsatutako lurzoruak aztertzeko eta konpontzeko asmoz baliabide garrantzitsuak inbertitu izana.

Hala ere, kutsaduraz gain, badira lurzorua babesteko estrategia orokor batek kontuan hartu

ecosystem that a global protection strategy must consider. Soil is a non-renewable natural resource with a regeneration rate that is much lower than the ones of extraction of the goods and services it provides. Therefore, only sustainable management can lead to the maintenance of its functions in the long term.

Unfortunately, sometimes we come across with the legacies of activities prior to the implementation of the regulations where prevention and remediation measures remain in the background to the detriment of the correct characterization of the place.

For decades, industrial development has improved the quality of life of human beings by facilitating work and providing new materials, among other advantages. This industrial development, especially the extractive industry, produces a large amount of pollutants that, in one way or another, can alter the environment and the processes that occur in the ecosystem.

The analytical study of the ecosystem or the natural environment is an indication of the quality of the environment itself in the face of this pollution produced and accumulated over time. The study of metals in the environment and their impact on ecosystems is a relevant objective in different fields of research. From a chemical point of view, and more specifically analytical one, the study of the accumulation of metals is carried out by means of quantitative methods. These allow determining the total amount of metals in various compartments of the natural environment, such as the total concentration in soil and water, the total extractable concentration in soil, and the total

beharreko ekosistema edafikoaren osotasun funtzionalaren aurkako beste mehatxu batzuk. Lurzorua baliabide natural berriztaezina da, eta birsortzeko duen erritmoa ematen dituen ondasunen eta zerbitzuen erauzketa- edo ustiapentasak baino askoz txikiagoa da. Hori dela eta, kudeaketa jasangarri batek baino ezin du ekarri bere funtzioak epe luzera mantentzea.

Zoritxarrez, kasu batzuetan araudiak ezarri aurreko jardueren herentziekin topo egiten dugu, non prebentzio- eta erremediatze-neurriak bigarren maila batean geratzen diren, lekuaren karakterizazio egokiaren kaltetan.

Hainbat hamarkadatan zehar, industria-garapenak gizakien bizi-kalitatea hobetu du, besteak beste, lana erraztuz eta material berriak eskainiz. Industria-garapen horrek, eta batez ere erauzketa-industriak, kutsatzaile ugari sortzen ditu, eta kutsatzaile horiek, era batera edo bestera, ingurumenean eta ekosisteman gertatzen diren prozesuak alda ditzakete.

Ekosistemaren edo ingurune naturalaren azterketa analitikoa denboran zehar sortutako eta metatutako kutsadura horren aurrean eman den ingurunearen kalitatearen adierazle da. Hainbat ikerketa-eremutan helburu garrantzitsua da metalak ingurumenean eta horrek ekosistemetan duen eragina aztertzea. Ikuspuntu kimiko batetik, eta zehazkiago analitikotik, metalen metaketa metodo kuantitatiboan bidez aztertzen da. Metodo horiek ingurune naturaleko hainbat konpartimentutan metalen guztizko kantitatea zehaztea ahalbidetzen dute. Adibide batzuk dira lurzoruan eta uretan dagoen guztizko kontzentrazioa, lurzoruan atera daitekeen guztizko kontzentrazioa eta hainbat organismo zentineletan

concentration in various sentinel organisms, which, by their nature, tend to accumulate them.

In this framework, the project of this doctoral thesis is based on the development of new methodologies or improvements of the existing ones for the analysis of metals in the edaphic compartment. For the experimental development, different sampling locations distributed throughout the Biscayan geography were proposed. These mining sites are:

- *La Orconera*, operated by the English company *Orconera Iron Ore C^o Ltd.* Located in the neighbourhood of La Arboleda (Valle de Trápaga, Bizkaia) together with Ortuella it forms the mining area of the Great Bilbao where tons of iron minerals were extracted. The area, characterized for decades by hectares of removed soil and later an area of uncontrolled dumps (even lindane has been found) it has currently been transformed into a recreation and leisure area. However, it is also the location (concretely in the Orconera neighborhood) of an inert factory and bulky landfill.
- The mines of Arrazola-Atxondo (Duranguesado) where mainly iron minerals were extracted, but also copper and lead. Small-scale mining were carried out in which *La Triunfante* (Fe) mine was the most important and others such as *Violeta* were used to extract Cu and Pb. Perhaps because they were small explotations with little viability, the railway that transported the mineral to Atxondo (from where it was sent to Durango) ceased its activity in the 1920s.
- The Lanestosa mines (Valley of Karrantza) which were initially exploited by the *Real Compañía*

dagoen guztizko kontzentrazioa, beren izaeragatik metatzeko joera baitute.

Lan-esparru horretan, doktorego-tesi honen proiektua metalak konpartimentu edafikoan aztertzeko metodologia berriak edo lehendik zeudenetan hobekuntzak garatzean oinarritzen da. Garapen esperimenterako, Bizkaiko geografian banatutako hainbat laginketa-leku proposatu ziren. Meatze-kokaleku horiek ondokoak dira:

- *La Orconera*, Ingalaterrako *Orconera Iron Ore C^o Ltd* konpainiak ustiatua. Zugaztieta auzoan kokatua (Trapagaran, Bizkaia), Ortuellarekin batera, Bilbo Handiko meatze-eremua osatzen du. Bertan mineral ferrikoen tonak atera ziren. Hainbat hamarkadatan zehar eraldatutako lurzoru hektariekin hasi eta, geroago, kontrolik gabeko zabortegiengatik ezaguna zen eremu hura (lindanoa aurkitu da bertan), egun aisialdirako gune bihurtzen ari da gehienbat. Hala ere, Orconera auzoko eremuan inerteen fabrika bat eta tamaina handiko hondakinen zabortegia mantentzen dira.
- Arrazola-Atxondoko (Durangaldea) meategietan batez ere burdinazko mineralak atera zituzten, baina baita kobrezkoak eta berunezkoak ere. Bertan tamaina txikiko meatze-lanak egin ziren. Garrantzitsuena *La Triunfante* (Fe) meategia izan bazen ere, *Violeta* bezalako beste batzuk Cu-a eta Pb-a erausteko erabili ziren. Agian bideragarritasun gutxiko ustiategi txikiak zirelako, 1920ko hamarkadan minerala Atxondoraino (gero, handik Durangora bidaltzen zuten) garraiatzen zuen trenbideak bere jarduera eten zuen.
- Lanestosako meategiak (Karrantzako Harana), hasiera batean *Real Compañía Asturiana de*

Asturiana de Minas, and later by the *Coto Txomin Society* until 1968 when they ceased activity for industrial purposes. However, in the years to come, the locals continued the activity, albeit on a local scale. It is a series of Pb-Zn limestone mines (MVT type) whose main operations correspond to the *Manuel* mine (also known as *Txomin* mine). It has two transport galleries on the slopes of Pico del Moro and two mine entrances, *Manuel* or *Txomin* and *del Cuco*. These galleries intersect a huge complex of chasms whose chimneys do not reach the outside, so without the mining activity the huge complex of blowholes would not have been known. Given the great depth of the chasms, they were initially used as waste drains by the miners.

Although studies have been carried out in all of them, this paper focuses on presenting the data obtained in the last location because: (1) the characterization of the exclusively mining impact of the former in its current situation is highly improbable, (2) because other research groups from the University of the Basque Country (in particular, the departments of plant physiology and animal physiology) were also working in the last location.

Elemental analysis in each compartment provides, in most cases, sufficient information to determine the total metal concentration. However, since the toxic potential for the environment can vary, it is often necessary to obtain molecular information that allows discerning the different species in which metals and/or metalloids are found. An ideal analytical technique for the differentiation between chemical species is Raman spectroscopy. Even though one of the most

Minas enpresak ustiatu zituenak, eta, ondoren, *Coto Txomin Sozietateak*. Industria-helburuak zituen jarduera hura 1968an bertan behera utzi zuten. Hurrengo urteetan, ordea, eskala txikian izan bazen ere, bertakoek jarduerarekin jarraitu zuten. Kareharrizko Pb-Zn meategiak dira (MVT motakoak), eta lan nagusiak *Manuel* edo *Txomin* meategiari dagokie. Horrek bi garraio-galeria ditu *Pico del Moro* mendiaren hegaletan, eta bi meatze-aho, *Manuel* edo *Txomin* eta *Cuco*. Galeria horiek leize-multzo handi bat osatzen dute, eta tximinia geologikoak ez direnez kanpoaldera iristen; meatze-jarduerarik gabe, ez zatekeen ezaguna izango bertan dagoen putzu-multzo handia. Leizeen sakonera handia zela eta, meatzariak erauzketa lanetako esterilak pilatzeko erabili zituzten denbora batez.

Horietan guztietan azterlanak egin badira ere, lan hau azken kokalekuan lortutako datuak aurkeztean zentratzen da, honako arrazoi hauengatik: (1) lehenengoak gaur egun duen egoeran soilik meatzaritza jardueren fruitu izatea oso gertaezina da, (2) azkenengoan, Euskal Herriko Unibertsitateko hainbat ikerketa-talde aritu izan dira lanean (batez ere landareen fisiologia eta animalien fisiologia sailak).

Ingurumen-konpartimentu bakoitzeko oinarritzko analisiak, kasu gehienetan, metalen guztizko kontzentrazioa zehazteko informazio nahikoa ematen du. Hala ere, sarritan informazio molekularra behar izaten da metal eta/edo metaloide horiek dauden espezie kimikoak bereizteko, ingurumenerako daukaten potentzialtasun toxikoa alda baitaiteke. Espezie kimikoak bereizteko teknika analitiko egokia Raman espektroskopia da. Teknika horren abantaila

relevant advantages of this technique is based on the possibility of carrying out direct analyses without the need of sample pre-treatment, the detection of the compounds of interest is subject to the characteristics of the matrix.

In the specific case of soils, there are numerous works in which photodecomposition, or another type of previous step is applied to reduce the interference normally observed by the matrix itself (fluorescence due to the presence of high amounts of clay and organic matter). Perhaps due to the metallic load and low percentage of organic matter present, the technique has been applied successfully both *in situ* and *ex situ*. At most, the only sample preparation for laboratory study has consisted of sieving for the study of the fraction smaller than 25 μm . In this regard, it should be noted that, in the study of metals in soil, the tendency is usually to study less than 2 mm. However, here we have opted for the study of the fraction below 25 μm because it is the one with the largest surface area and, therefore, potentially more exposed to alterations. In addition, the use of a microscope coupled to a Raman spectrometer allows microanalysis in different areas of the soil and the detection of different species with higher resolution. The study makes enables the identification of the different chemical species present in the soils, and it has been possible to distinguish both original and secondary minerals resulting from various weathering processes. Being the soil matrix the most complex, and having obtained satisfactory results, the molecular analysis of efflorescences, rocks and flakes have been equally or more positive and consistent with the lithological classification of the area.

garrantzitsuenetako bat analisiak zuzenean eta laginaren aurretratamendurik gabe egiteko aukeran oinarritzen bada ere, intereseko konposatuen detekzioa matrizearen ezaugarrien mende dago.

Lurzoruen kasu zehatzean, lan askotan aplikatzen da fotokonposizioa edo matrizeak berak suposa ohi dituen interferentziak murrizten dituen aurretiazko beste pasabide mota bat (buztin eta materia organiko kantitate handiak egoteagatik fluoreszentzia arazoak, kasurako). Beharbada, karga metalikoagatik eta materia organikoaren ehuneko txikiagatik, teknika arrakastaz aplikatu da, bai *in situ*, bai *ex situ*. Gehienez ere, laborategian aztertzeko lagin-prestakin bakarra 25 μm -tik beherako frakzioa aztertzeko bahetzea izan da. Alde horretatik, nabarmentzekoa da lurzoruko metalen azterketan joera 2 mm-tik beherako frakzioa ikertzea izaten dela. Hala ere, azterlan honetan 25 μm -tik beherako frakzioa aztertzea erabaki da, azalera handiena duelako eta, ondorioz, alterazioen eragin handiagopean egon daitekeelako. Gainera, Raman espektrometro bati akoplatutako mikroskopio bat erabiltzeak lurzoruaren hainbat eremutan mikroanalisisa egiteko eta bereizmen handieneko espezieak detektatzeko aukera ematen du. Azterketak lurzoruetan dauden espezie kimikoak identifikatzeko aukera ematen du, eta meteorizazio-prozesu desberdinen ondorioz jatorrizko eta bigarren mailako mineralak bereizi ahal izan dira. Lurzoru-matrizea konplexuena izanik, eta emaitza onak lortu ondoren, efluoreszentzien, arroken eta lauzen analisi molekularra eremuko litologia sailkapenarekin bat etorri dela ikusi da.

As stated before, soil contamination and its toxic potential are frequently evaluated by determining the total and extractable metal concentration, respectively, with acid treatments.

The first objective was achieved through soil analysis using microwave assisted extraction (MAE) and alkaline fusion to finally analyse the extracts obtained by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS). To find an alternative chemically friendly analytical method, the applicability of Scanning Electron Microscopy together with Energy Dispersive Spectroscopy (SEM EDS) was considered for metal quantification purposes. This technique has proven to be adequate for the determination of some metals in mining soils.

However, the analysis of soils in an isolated way, without considering the physicochemical processes that can occur at the soil/water interfaces and the physicochemical characteristics of both, can lead to erroneous conclusions. Therefore, for the evaluation of the toxic potentiality, in this investigation the possibility of improving the methodology for the evaluation of the mobility of the metallic species between the water/soil compartments was studied. Most of the analyses of metallic contamination in soils are done by standardized methods (provide information on the total amount of extractable metals) or, through sequential extraction methods (provide the amount of metallic contaminants that these solutions, applied sequentially to the soil, are capable of extracting). All these methods use synthetic solutions prepared in the laboratory with different extracting capacity. One of the most widely used

Lehen aipatu bezala, lurzoruen kutsadura eta haien ahalmen toxikoa sarritan ebaluatzen da, tratamendu azidoen bidezko kontzentrazio metaliko totala eta erauzgarria zehaztuz, hurrenez hurren.

Lehenengo helburua, lurzoruak mikrouhin bidez lagundutako (MAE) eta fusio alkalinoaren bidez erauzitako analitoak Induktiboki Akoplaturiko Plasma Iturridun Igorpen Atomikoko Espektroskopia (ICP MS) bidez aztertzean lortu zen. Metalak kuantifikatzeko kimikoki lagungarria den aukerako metodo analitiko bat aurkitzeko, X Izipien Energia Dispersiboaren Espektroskopiari Akoplatutako Ekorketa bidezko Mikroskopia Elektronikoaren (SEM-EDS) aplikagarritasuna aintzakotzat hartu zen. Teknika hau meatze-lurzoruetan metal batzuk zehazteko egokia dela frogatu da.

Hala ere, lurzoruen analisiak modu isolatuan egiteak, agian, alde batetik lurzoru/ur interfaseetan gerta daitezkeen prozesu fisiko-kimikoak, eta bestetik bien ezaugarri fisiko-kimikoak kontuan hartu gabe egiteak, ondorio okerrak ekar ditzake. Horregatik, potentzialtasun toxikoa ebaluatzeko asmoz, uraren eta luraren konpartimentuen artean eman litezkeen espezie metalikoen mugikortasunak ebaluatzeko erabiltzen den metodologia hobetzeko aukera aztertu zen. Orain arte, lurzoruetako metal-kutsaduraren analisi gehienak metodo estandarizatuen bidez egin izan dira. Metodo horiek metal erauzgarrien guztizko kopuruari buruzko informazioa ematen dute, edo, erauzketa-metodo sekuentzialen bidez, lurzoruari sekuentzialki aplikatutako disoluzio horiek erausteko gai diren metalezko kutsatzaileen kopurua ematen dute. Metodo horiek guztiek laborategian prestatutako erauzketa-ahalmen desberdineko disoluzio

methods is the DIN 19730 standard, which by stirring for two hours with a NH_4NO_3 solution, emulates the availability potential of metal contamination from the soil to the aqueous phase. However, the use of this type of solutions may reflect a scenario with very different conditions to those that occur naturally, and therefore conclusions that are far from reality. That is why in the present work, the modification of the DIN 19730 method is proposed, substituting the NH_4NO_3 solution for the use of a more natural water. If the use of local rainwater was initially proposed, this was not feasible due to the scarcity of rainfall at the time of study and the amount that would be necessary to carry it out. Alternatively, local rainwater was studied and artificially simulated in the laboratory. The study of the mobilizable metallic fraction was carried out in soil columns (of variable depth) by two different metal leaching tests (equilibrium leaching test and soil column leaching test). In this way, it is indicated that the mobility values found with the proposed methodology have a value closer to the real value of mobility that occurs naturally.

Likewise, and from an environmental point of view, both geoaccumulation indices and indicative values for evaluating the quality of the soils have been applied for the dissertation of its environmental status and the feasibility study of possible future uses of the site.

Karst topography is a geologic formation shaped by the action of moderately acidic water on the dissolution of weakly soluble bedrock, usually carbonate rocks such as limestone and dolomite.

sintetikoak erabiltzen dituzte. Gehien erabiltzen den metodo horietako bat DIN 19730 araua da. Arau horrek, NH_4NO_3 disoluzioa duen bi orduko asalduraren bidez, lurzoruaren kutsadura metalikoaren fase urtsurako eskuragarritasun potentziala gailentzen du. Hala ere, mota horretako disoluzioak erabiltzean, naturan ematen direnekiko oso baldintza desberdinak izan daitezke, eta, beraz, errealitatetik urrun dauden ondorioak atera. Horregatik, lan honetan DIN 19730 metodoa aldatzea proposatzen da, NH_4NO_3 disoluzioaren ordez ahalik eta ur naturalena erabiliz. Hasiera batean tokiko euri-ura erabiltzea proposatu bazen ere, hori ez zen bideragarria izan, batetik, aztertutako garaian euri gutxi egin zuelako eta, bestetik, beharrezkoa izango litzatekeen ur kantitateagatik. Ordez, tokiko euri-ura azertu eta artifizialki simulatu zen laborategian. Metalezko frakzio mugigarriaren azterketa lurzoruko zutabeetan egin zen (sakonera aldakorrekoak) metalen lixibiazioa bi proba desberdinen bidez (lixibiazio-proba orekan eta lixibiazio-proba lurzoruko zutabeetan). Horrela, proposatutako metodologiarekin aurkitutako mugikortasun-balioek berez sortzen den mugikortasun-balio errealetik hurbilago dauden balioak dituztela adierazten da.

Era berean, ingurumenaren ikuspegitik, geometaketa-indizeak zein lurzoruen kalitatea ebaluatzeko balio adierazleak aplikatu dira, haien ingurumen-egoera aztertzeko eta kokalekuaren etorkizuneko erabilera posibleen bideragarritasuna aztertzeko.

Eremuaren topografia karstikoa da. Formazio geologiko hau pixka bat azidoa den urak disolbagarria den ohandze harritsu baten disoluzioan duen eraginak osatzen du. Azken hau,

They have high rates of permeability where rainwater moves rapidly along the ground, resulting in the reduced opportunity to filter out the contaminants. For this reason, and due to the fact that during the activity various superficial incursions were carried out, as well as the continuous removals that have been seen in each visit, the need to study the presence of mine drainage and its characteristics was estimated.

The presence of arid zones facilitates the propagation of particulate matter at different distances. Considering the high metallic load of the place, its presence is also predictable at that particle size. Multiple publications have been based on spectroscopic techniques for the characterization of PM; either Raman spectroscopy or Scanning Electron Microscopy coupled with Energy Disperse Spectroscopy (SEM-EDS). The present study, however, has advocated for the integrated use of both in the technique known as Structural and Chemical Analyzer (SCA) that enables morphological, elemental, and molecular analysis at the same point of interest.

Chemical modelling using computational tools that allow considering the formation of chemical species at a thermodynamic level in real conditions, reveals the fact that the presence or contribution of an external agent to the chemical species that are naturally found in the environment, can alter the natural behaviour of the species. Throughout the work there have been several occasions in which simulations have been applied.

From these thermodynamic models, based on the species identified in the system, it was possible to

oro har, kareharria eta dolomita bezalako harri karbonatatuak dira. Iragazkortasun-tasa handiak dituzte, eta euri-ura lurrean zehar azkar mugitzen denez, kutsatzaileak iragazteko aukera murrizten da. Horregatik guztiagatik, eta ikerketan zehar hainbat lagin-zulo egin zirelako, bai eta bertara egindako bisitetan ikusi diren etengabeko lur mugitzeengatik, meatze-drainatzeak eta horien ezaugarriak aztertze beharra ikusi zen.

Eremu idorrek egoteak material partikulatua distantzia desberdinetara zabaltzea errazten du. Tokiko karga metaliko handia kontuan hartuta, maila horretan ere arriskuak egon daitezkeela aurreikus daiteke. MPren karakterizazioa helburu zuten hainbat argitalpen espektroskopian oinarritu dira; dela Raman espektroskopia, dela X Izipien Energia Dispertsiboaren Espektroskopiari Akoplatutako Ekorketa bidezko Mikroskopia Elektronikoa (SEM-EDS). Azterlan honek, ordea, biak modu integratuan erabiltzearen alde egin du analizatzaile estruktural eta kimiko gisa ezagutzen den (SCA, ingelesezko siglengatik) teknikaren bidez. Teknika horrek intereseko gune berean analisi morfologikoa, elementala eta molekularra ahalbidetu du.

Baldintza errealetan espezie kimikoak maila termodinamikoan nola eratzen diren kontuan hartzea ahalbidetzen duten tresna informatikoen bidezko modelizazio kimikoak agerian uzten du berez ingurunean dauden espezie kimikoei kanpoko eragile bat agertzeak edo sartzeak espezieen portaera naturala alda dezakeela. Azterlan honetan zehar hainbat alditan aplikatu dira simulazioak.

Sisteman identifikatutako espezie nagusienetan oinarritutako modelatu edo eredu termodinamiko

conclude, for example, that at the lung level the behaviour of Zn compounds are more labile than those of Pb. Nonetheless, the soluble fractions of chemical compounds responsible for this solubility are greater in all cases.

The presence of the chemical species proposed in the different thermodynamic models could be corroborated by analysing the different solid matrices via Raman spectroscopy, endorsing the methodology as a very useful tool with various applications.

In summary, the methodologies presented in this thesis are intended to be applicable to environmental studies focused on metal contamination, in such a way that this type of study is not only carried out in large entities or research organizations, but also in companies and industries. Even though the complete evaluation of an environmental system is complicated, the development of analytical methods that simulate scenarios that are as real as possible, as well as the interpretation and contextualization of the analytical data by a multidisciplinary working team allows satisfying to a greater or lesser degree the needs raised from the various scientific fields.

horietatik ondorioztatu ahal izan zen, adibidez, giza birikien mailan metalen jokaera aztertzean, Zn konposatuak Pb konposatuak baino labilagoak direla. Izan ere, disolbagarritasun hori eragiten duten konposatu kimikoen frakzio disolbagarriak kasu guztietan handiagoak izan dira Zn-aren kasurako.

Proposatutako espezie kimikoen presentzia eredu termodinamikoetan berretsi ahal izan zen matrize solidoak Raman espektroskopiaren bidez aztertuz. Horrela, metodologia hainbat aplikazio dituen tresna oso erabilgarri gisa bermatuz.

Laburbilduz, doktorego-tesi honetan aurkeztutako metodologiek metal-kutsadurara bideratutako ingurumen-azterlanetan aplikatzeko modukoak izan nahi dute, halako azterketak ikerketa-erakunde eta -erakunde handietan ez ezik, enpresetan eta industrietan ere egin daitezten. Ingurumen-sistema baten ebaluazio osoa zaila bada ere, ahalik eta agertoki errealean simulatzen dituzten metodo analitikoak garatzeak eta diziplina anitzeko lantalde batek datu analitikoak interpretatu eta testuinguruan jartzeak, aukera ematen du arlo zientifikoetatik planteatutako beharrak neurri handiagoan edo txikiagoan asetzeko.

Entre los diversos recursos naturales de los que dependemos, el suelo es probablemente, junto con el agua y el aire, nuestro recurso más preciado ya que nos suministra servicios de excepcional trascendencia. El suelo se constituye como fuente de recursos y servicios indispensables para el ser humano y los ecosistemas, lejos de ser un mero soporte físico.

En las últimas décadas, nuestra sociedad ha sido testigo de una progresiva y preocupante degradación de nuestros ecosistemas, con la consiguiente alteración de los principales ciclos biogeoquímicos en los que se apoya el funcionamiento de la biosfera. Una variedad de actividades humanas ha contribuido a este escenario, incluyendo, entre otras, la quema de combustibles fósiles, la emisión de contaminantes, el consumo insostenible de materias primas y la sobreexplotación de recursos naturales. Como consecuencia, la prestación de servicios ecosistémicos clave está actualmente comprometida, con resultados potencialmente catastróficos para nuestra sociedad.

Sorprendentemente, la protección del recurso edáfico, cuya salud está inextricablemente ligada a la supervivencia de nuestra especie, ha sido a menudo ignorada. Históricamente, por la magnitud de la problemática en muchos países, especialmente los más industrializados y desarrollados, se ha prestado atención casi exclusiva a la contaminación de suelo.

Dado que este fenómeno representa una amenaza grave para la salud humana y de los ecosistemas, no es extraño que se hayan invertido

Gure baliabide naturalen artean, lurzorua da, ziurrenik, urarekin eta airearekin batera, gure baliabiderik preziatuena, garrantzi handiko zerbitzuak ematen baitizkigu. Horrela, euskarri fisiko hutsa izatetik urrun, lurzorua bera da gizakiarentzat eta ekosistementzat ezinbestekoak diren baliabide eta zerbitzuen iturri.

Azken hamarkadetan, gure gizartea gure ekosistemen degradazio progresiboaren eta kezagarriaren lekuko izan da, eta horrek biosferaren funtzionamendua oinarritzen duten ziklo biogeokimiko nagusien aldaketa ekarri du. Giza jarduera ugari lagundu dute egoera horretan, besteak beste, erregai fosilak erretzeak, kutsatzaileak isurtzeak, lehengaien kontsumo jasanezinak eta baliabide naturalen gehiegizko ustiapenak. Horren ondorioz, gure gizartearentzat katastrofikoak izan daitezkeen emaitzak ekar ditzaketen giltzarri diren zerbitzu ekosistemikoak ematera konprometituta dago gaur egun.

Harrigarria bada ere, baliabide edafikoaren babesa, zeinaren osasuna gure espeziearen biziraupenari lotuta dagoen, sarritan alde batera utzi izan da. Ildo horretan, azpimarratzekoa da, problematikaren garrantziaren ondorioz, arreta ia eskusiboa jarri zaiola lurzoruaren kutsadurari. Historikoki herrialde askotan egin den hau, bereziki landu da herrialde industrializatuenetan eta garatuenetan.

Fenomeno hori giza osasunerako eta ekosistemetarako mehatxu larria denez, ez da harriztekoa kutsatutako lurzoruak aztertze eta

recursos importantes en el estudio y la remediación de los suelos contaminados.

Sin embargo, más allá de la contaminación, existen otras amenazas a la integridad funcional del ecosistema edáfico que una estrategia global de protección del suelo debe considerar. El suelo es un recurso natural no renovable con un ritmo de regeneración muy inferior a las tasas de extracción o explotación de los bienes y servicios que proporciona. Por ello, únicamente una gestión sostenible puede conducir al mantenimiento de sus funciones a largo plazo.

Desafortunadamente, hay ocasiones en las que nos encontramos con las herencias de actividades previas a la implementación de las normativas donde las medidas de prevención y remediación quedan en un segundo plano en detrimento de la correcta caracterización del lugar.

Durante décadas, el desarrollo industrial ha mejorado la calidad de vida de los seres humanos facilitando el trabajo y proporcionando nuevos materiales entre otras ventajas. Ese desarrollo industrial, sobre todo la industria extractiva, producen una gran cantidad de contaminantes que de una u otra forma, pueden alterar el medio ambiente y los procesos que se dan en el ecosistema.

El estudio analítico del ecosistema o del entorno natural es un indicativo de la calidad del propio entorno frente a esa contaminación producida y acumulada a lo largo del tiempo. El estudio de metales en el medio ambiente y su impacto en los ecosistemas es un objetivo relevante en distintos campos de investigación. Desde el punto de vista químico, y más concretamente analítico, el estudio de la acumulación de metales se realiza mediante métodos cuantitativos que permiten determinar la

konpontzeko asmoz baliabide garrantzitsuak inbertitu izana.

Hala ere, kutsaduraz gain, badira lurzorua babesteko estrategia orokor batek kontuan hartu beharreko ekosistema edafikoaren osotasun funtzionalaren aurkako beste mehatxu batzuk. Lurzorua baliabide natural berriztaezina da, eta birsortzeko duen erritmoa ematen dituen ondasunen eta zerbitzuen erauzketa- edo ustiapen-tasak baino askoz txikiagoa da. Hori dela eta, kudeaketa jasangarri batek baino ezin du ekarri bere funtzioak epe luzera mantentzea.

Zoritxarrez, kasu batzuetan araudiak ezarri aurreko jardueren herentziekin topo egiten dugu, non prebentzio- eta erremediatze-neurriak bigarren maila batean geratzen diren, lekuaren karakterizazio egokiaren kaltetan.

Hainbat hamarkadatan zehar, industria-garapenak gizakien bizi-kalitatea hobetu du, besteak beste, lana erraztuz eta material berriak eskainiz Industria-garapen horrek, eta batez ere erauzketa-industriak, kutsatzaile ugari sortzen ditu, eta kutsatzaile horiek, era batera edo bestera, ingurumenean eta ekosisteman gertatzen diren prozesuak alda ditzakete.

Ekosistemaren edo ingurune naturalaren azterketa analitikoaren denboran zehar sortutako eta metatutako kutsadura horren aurrean eman den ingurunearen kalitatearen adierazle da. Hainbat ikerketa-eremutan helburu garrantzitsua da metalak ingurumenean eta horrek ekosistemetan duen eragina aztertzea. Ikuspuntu kimiko batetik, eta zehazkiago analitikotik, metalen metaketa metodo kuantitatiboaren bidez aztertzen da. Metodo horiek ingurune naturaleko hainbat

cantidad total de metales en varios compartimentos del medio natural, como la concentración total en suelo y agua, extraíble en suelo y en diversos organismos centinelas, que suelen acumularlos.

En este marco de trabajo, el proyecto de esta tesis doctoral se basa en el desarrollo de nuevas metodologías o mejoras de las ya existentes para el análisis de metales en el compartimento edáfico. Para el desarrollo experimental, se propusieron diferentes lugares de muestreo repartidos por la geografía vizcaína. Dichos emplazamientos mineros son:

- La Orconera, explotado por la compañía inglesa *Orconera Iron Ore Co Ltd*. Sito en el barrio de La Arboleda (Valle de Trápaga, Bizkaia) forma junto con Ortuella la zona minera del Gran Bilbao donde se extrajeron toneladas de minerales férricos. La zona, caracterizada durante décadas por hectáreas de suelo removido y más tarde zona de vertederos incontrolados (se ha llegado a encontrar lindano), en la actualidad se está transformando en la actualidad en zona de esparcimiento y ocio, si bien es también ubicación (zona del barrio de la Orconera) de una fábrica de inertes y vertedero de voluminosos.
- Las minas de Arrazola-Atxondo (Duranguesado) donde se extrajeron minerales sobre todo de hierro, aunque también de cobre y plomo. Se realizaron labores mineras de pequeño tamaño en la que la mina *La Triunfante* (Fe) fue la más importante y otras como *Violeta* sirvieron para extraer Cu y Pb. Quizás debido a que se trataba de pequeñas explotaciones de escasa viabilidad, el ferrocarril que transportaba el mineral hasta

kompartimentutan metalen guztizko kantitatea zehaztea ahalbidetzen dute. Adibide batzuk dira lurzoruan eta uretan dagoen guztizko kontzentrazioa, lurzoruan atera daitekeen guztizko kontzentrazioa eta hainbat organismo zentineletan dagoen guztizko kontzentrazioa, beren izaeragatik metatzeko joera baitute.

Lan-esparru horretan, doktorego-tesi honen proiektua metalak konpartimentu edafikoan aztertzeke metodologia berriak edo lehendik zeudenetan hobekuntzak garatzean oinarritzen da. Garapen esperimenterako, Bizkaiko geografian banatutako hainbat laginketa-leku proposatu ziren. Meatze-kokaleku horiek ondokoak dira:

- *La Orconera*, Ingalaterrako *Orconera Iron Ore Co Ltd* konpainiak ustiatua. Zugaztieta auzoan kokatua (Trapagaran, Bizkaia), Ortuellarekin batera, Bilbo Handiko meatze-eremua osatzen du. Bertan mineral ferrikoen tonak atera ziren. Hainbat hamarkadatan zehar eraldatutako lurzoru hektariekin hasi eta, geroago, kontrolrik gabeko zabortegeengatik ezaguna zen eremu hura (lindanoa aurkitu da bertan), egun aisialdirako gune bihurtzen ari da gehienbat. Hala ere, Orconera auzoko eremuan inerteen fabrika bat eta tamaina handiko hondakinen zabortegea mantentzen dira.
- Arrazola-Atxondoko (Durangaldea) meategietan batez ere burdinazko mineralak atera zituzten, baina baita kobrezkoak eta berunezkoak ere. Bertan tamaina txikiko meatze-lanak egin ziren. Garrantzitsuena *La Triunfante* (Fe) meategia izan bazen ere, *Violeta* bezalako beste batzuk Cu-a eta Pb-a erausteko erabili ziren. Agian bideragarritasun gutxiko ustiategi txikiak zirelako, 1920ko hamarkadan minerala

Atxondo (desde donde se enviaban a Durango) cesó su actividad en la década de 1920.

- Las minas de Lanestosa (Valle de Karrantza) que inicialmente fueron explotadas por la *Real Compañía Asturiana de Minas*, y posteriormente, por la *Sociedad Coto Txomin* hasta 1968 cuando cesaron la actividad con fines industriales. Sin embargo, en los años venideros, los lugareños continuaron con la actividad, si bien lo hicieron a escala local. Se trata de una serie de minas de Pb-Zn en calizas (tipo MVT) cuyas labores principales corresponden a la *mina Manuel*, o *mina Txomin*. Esta posee dos galerías de transporte en las laderas del Pico del Moro y dos bocaminas, *Manuel o Txomin* y del *Cuco*. Estas galerías intersectan un enorme complejo de simas cuyas chimeneas no alcanzan el exterior, por lo que sin la actividad minera el enorme complejo de soplaos no hubiera sido conocido. Por la profundidad de las simas, los mineros las utilizaron inicialmente como coladeros para el estéril.

Si bien se han realizado estudios en todos ellos, el presente trabajo se centra en presentar los datos obtenidos en el último emplazamiento debido a que: (1) la caracterización del impacto exclusivamente minero del primero en su situación actual es altamente improbable, (2) porque en el último emplazamiento confluyen trabajando varios grupos de investigación de la universidad del País Vasco (principalmente los departamentos de fisiología vegetal y fisiología animal).

El análisis elemental en cada compartimento proporciona, en la mayoría de los casos, información suficiente para determinar la concentración total de metales. Sin embargo, a

Atxondoraino (gero, handik Durangora bidaltzen zuten) garraiatzen zuen trenbideak bertan behera utzi zuen bere jarduera eten zuen.

- Lanestosako meategiak (Karrantzako Harana), hasiera batean *Real Compañía Asturiana de Minas* enpresak ustiatu zituenak, eta, ondoren, *Coto Txomin Sozietateak*. Industria-helburuak zituen jarduera hura 1968an bertan behera utzi zuten. Hurrengo urteetan, ordea, eskala txikian izan bazen ere, bertakoek jarduerarekin jarraitu zuten. Kareharrizko Pb-Zn meategiak dira (MVT motakoak), eta lan nagusiak *Manuel* edo *Txomin* meategiari dagokie. Horrek bi garraio-galeria ditu *Pico del Moro* mendiaren hegaletan, eta bi meatze-aho, *Manuel* edo *Txomin* eta *Cuco*. Galeria horiek leize-multzo handi bat osatzen dute, eta tximinia geologikoak ez direnez kanpoaldera iristen; beraz, meatze-jarduerarik gabe, ez zatekeen ezaguna izango bertan dagoen putzu-multzo handia. Leizeen sakonera handia zela eta, meatzariak erauzketa lanetako esterilak pilatzeko erabili zituzten denbora batez.

Horietan guztietan azterlanak egin badira ere, lan hau azken kokalekuan lortutako datuak aurkeztean zentratzen da, honako arrazoi hauengatik: (1) lehenengoak gaur egun duen egoeran soilik meatzaritza jardueren fruitu izatea oso gertaezina da, (2) azkenengoan, Euskal Herriko Unibertsitateko hainbat ikerketa-talde aritu izan dira lanean (batez ere landareen fisiologia eta animalien fisiologia sailak).

Ingurumen-konpartimentu bakoitzeko oinarritzko analisiak, kasu gehienetan, metalen guztizko kontzentrazioa zehazteko informazio nahikoa ematen du. Hala ere, sarritan informazio

menudo se requiere información molecular que permita discernir las especies de esos metales y/o metaloides, ya que la potencialidad tóxica para el medio ambiente puede variar. Una técnica analítica idónea para la diferenciación entre las especies químicas es la espectroscopía Raman. A pesar de que una de las ventajas más relevantes de esta técnica se basa en la posibilidad de realizar análisis directamente y sin pretratamiento de muestra, la detección de los compuestos de interés queda supeditada a las características de la matriz.

En el caso concreto de los suelos, son numerosos los trabajos en los que se aplica la fotodescomposición u otro tipo de paso previo que disminuya las interferencias normalmente observadas por la propia matriz (fluorescencia debida a la presencia de altas cantidades de arcilla y materia orgánica). Quizás por la carga metálica y bajo porcentaje de materia orgánica presente, la técnica se ha aplicado con éxito tanto *in situ* como *ex situ*. A lo sumo, la única preparativa de muestra para el estudio en laboratorio ha consistido en el tamizado para el estudio de la fracción menor a 25 μm . En este aspecto, cabe destacar que, en el estudio de metales en suelo, la tendencia suele ser el estudio inferior a 2 mm. Sin embargo, aquí se ha optado por el estudio de la fracción inferior a 25 μm por ser la de mayor superficie y por ende potencialmente más expuesta a alteraciones. Además, el uso de un microscopio acoplado a un espectrómetro Raman permite el microanálisis en distintas zonas del suelo y la detección de las distintas especies con mayor resolución. El estudio permite identificar las distintas especies químicas presentes en los suelos, y se han podido distinguir tanto minerales originales como secundarios fruto de diversos procesos de meteorización. Siendo la

molekularra behar izaten da metal eta/edo metaloide horiek dauden espezie kimikoak bereizteko, ingurumenerako daukaten potentzialtasun toxikoa alda baitaiteke. Espezie kimikoak bereizteko teknika analitiko egokia Raman espektroskopia da. Teknika horren abantaila garrantzitsuenetako bat analisiak zuzenean eta laginaren aurretratamendurik gabe egiteko aukeran oinarritzen bada ere, intereseko konposatuen detekzioa matrizearen ezaugarrien mende dago.

Lurzoruen kasu zehatzean, lan askotan aplikatzen da fotokonposizioa edo matrizeak berak suposa ohi dituen interferentziak murrizten dituen aurretiazko beste pasabide mota bat (buztin eta materia organiko kantitate handiak egoteagatik fluoreszentzia arazoak, kasurako). Beharbada, karga metalikoagatik eta materia organikoaren ehuneko txikiagatik, teknika arrakastaz aplikatu da, bai *in situ*, bai *ex situ*. Gehienez ere, laborategian aztertzeo lagin-prestakin bakarra 25 μm -tik beherako frakzioa aztertzeo bahetzea izan da. Alde horretatik, nabarmentzekoa da lurzoruko metalen azterketan joera 2 mm-tik beherako frakzioa ikertzea izaten dela. Hala ere, azterlan honetan 25 μm -tik beherako frakzioa aztertzea erabaki da, azalera handiena duelako eta, ondorioz, alterazioen eragin handiagopean egon daitekeelako. Gainera, Raman espektrometro bati akoplatutako mikroskopia bat erabiltzeak lurzoruaren hainbat eremutan mikroanalisisa egiteko eta bereizmen handieneko espezieak detektatzeko aukera ematen du. Azterketak lurzorueta dauden espezie kimikoak identifikatzeko aukera ematen du, eta meteorizazio-prozesu desberdinen ondorioz jatorrizko eta bigarren mailako mineralak bereizi ahal izan dira. Lurzoru-matrizea konplexuena izanik,

matriz suelo la más compleja y habiéndose obtenido resultados satisfactorios, el análisis molecular de eflorescencias, rocas y lascas han sido tanto o más positivas y concordantes con la clasificación litológica de la zona.

Como se ha dicho, la contaminación de los suelos y su potencialidad tóxica se evalúa con frecuencia determinando la concentración metálica total y extraíble, respectivamente, con tratamientos ácidos.

El primer objetivo se logró mediante el análisis de suelos mediante extracción asistida por microondas (MAE) y fusión alcalina para finalmente analizar los extractos obtenidos por Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-MS). Para encontrar un método analítico alternativo químicamente amigable, se consideró la aplicabilidad de la Microscopía electrónica de barrido acoplada a espectroscopía de energía dispersa (SEM-EDS) para fines de cuantificación de metales. Esta técnica ha demostrado ser adecuada para la determinación de algunos metales en suelos mineros.

Sin embargo, el análisis aislado de los suelos, sin considerar los procesos fisicoquímicos que se pueden dar en las interfases suelo/agua ni las características fisicoquímicas de ambos, puede llevar a conclusiones erróneas. Por ello, para la evaluación de la potencialidad tóxica, en esta investigación se estudió la posibilidad de mejorar la metodología para la evaluación de la movilidad de las especies metálicas entre los compartimentos agua/suelo. Hasta ahora, la mayoría de los análisis de contaminación metálica en suelos se realizan por métodos estandarizados que informan sobre la cantidad de metales extraíbles o, mediante métodos de extracción secuenciales,

eta emaitza onak lortu ondoren, efloreszentzien, arroken eta lauzen analisi molekularra eremuko litologia sailkapenarekin bat etorri dela ikusi da.

Lehen aipatu bezala, lurzoruen kutsadura eta haien ahalmen toxikoa sarritan ebaluatzen da, tratamendu azidoen bidezko kontzentrazio metaliko totala eta erauzgarria zehaztuz, hurrenez hurren.

Lehenengo helburua, lurzoruak mikrouhin bidez lagundutako (MAE) eta fusio alkalinoaren bidez erauzitako analitoak Induktiboki Akoplaturiko Plasma Iturridun Igorpen Atomikoko Espektroskopia (ICP MS) bidez aztertzean lortu zen. Metalak kuantifikatzeko kimikoki lagungarria den aukerako metodo analitiko bat aurkitzeko, X Izpien Energia Dispersioaren Espektroskopiari Akoplatutako Ekorketa bidezko Mikroskopia Elektronikoaren (SEM-EDS) aplikagarritasuna aintzakotzat hartu zen. Teknika hau meatze-lurzoruetan metal batzuk zehazteko egokia dela frogatu da.

Hala ere, lurzoruen analisiak modu isolatuan egiteak, agian, alde batetik lurzoru/ur interfaseetan gerta daitezkeen prozesu fisiko-kimikoak, eta bestetik bien ezaugarri fisiko-kimikoak kontuan hartu gabe egiteak, ondorio okerrak ekar ditzake. Horregatik, potentzialtasun toxikoa ebaluatzeko asmoz, uraren eta luraren konpartimentuen artean eman litezkeen espezie metalikoen mugikortasunak ebaluatzeko erabiltzen den metodologia hobetzeko aukera aztertu zen ikerketa honetan. Orain arte, lurzoruetako metal-kutsaduraren analisi gehienak metodo estandarizatuen bidez egin izan dira. Metodo horiek metal erauzgarrien guztizko kopuruari buruzko informazioa ematen dute, edo,

proporcionando la cantidad de contaminantes metálicos capaces de extraer estas disoluciones aplicadas secuencialmente al suelo. Todos estos métodos emplean unas disoluciones sintéticas preparadas en el laboratorio con diferente capacidad extractante. Uno de los métodos más empleados es la norma DIN 19730, que mediante una agitación durante dos horas con una disolución de NH_4NO_3 , emula el potencial de disponibilidad de la contaminación metálica del suelo a la fase acuosa. Sin embargo, el empleo de este tipo de disoluciones puede reflejar un escenario con condiciones muy dispares a las que se dan naturalmente, y, por lo tanto, unas conclusiones alejadas a la realidad. Es por lo que, en el presente trabajo se propone la modificación del método DIN 19730 sustituyendo la disolución de NH_4NO_3 por el empleo de un agua más natural posible. Si inicialmente se propuso usar agua de lluvia local, esto no fue viable por la escasez de lluvias en el estudio y la cantidad necesaria para llevarlo a cabo. Alternativamente, se estudió el agua de lluvia local y simuló artificialmente en el laboratorio. El estudio de la fracción metálica movilizable se realizó a columnas de suelo (de profundidades variables) mediante dos pruebas diferentes de lixiviación de metales (prueba de lixiviación en equilibrio y prueba de lixiviación en columna de suelo). De esta forma, se indica que los valores de movilidad encontrados con la metodología propuesta tienen un valor más cercano al valor real de movilidad que se produce naturalmente.

Asimismo, y desde un punto de vista medioambiental se han aplicado tanto índices de geoacumulación como valores indicativos de evaluación de la calidad de los suelos para la disertación de su estado ambiental y el estudio de

erauzketa-metodo sekuentzialen bidez, lurzoruari sekuentzialki aplikatutako disoluzio horiek erausteko gai diren metalezko kutsatzaileren kopurua ematen dute. Metodo horiek guztiek laborategian prestatutako erauzketa-ahalmen desberdineko disoluzio sintetikoak erabiltzen dituzte. Gehien erabiltzen den metodo horietako bat DIN 19730 araua da. Arau horrek, NH_4NO_3 disoluzioa duen bi orduko asalduraren bidez, lurzorua kutsadura metalikoaren fase urtsurako eskuragarritasun potentziala gailentzen du. Hala ere, mota horretako disoluzioak erabiltzean, naturan ematen direnekiko oso baldintza desberdinak izan daitezke, eta, beraz, errealitatek urrun dauden ondorioak atera. Horregatik, lan honetan DIN 19730 metodoa aldatzea proposatzen da, NH_4NO_3 disoluzioaren ordeztu ahalik eta ur naturalena erabiliz. Hasiere batean tokiko euri-ura erabiltzea proposatu bazen ere, hori ez zen bideragarria izan, batetik, aztertutako garaian euri gutxi egin zuelako eta, bestetik, beharrezkoa izango litzatekeen ur kantitateagatik. Ordeztu, tokiko euri-ura aztertu eta artifizialki simulatu zen laborategian. Metalezko frakzio mugigarriaren azterketa lurzoruko zutabeetan egin zen (sakonera aldakorrekoak) metalen lixibiazioko bi proba desberdinen bidez (lixibiazio-proba orekan eta lixibiazio-proba lurzoruko zutabeetan). Horrela, proposatutako metodologiarekin aurkitutako mugikortasun balioek berez sortzen den mugikortasun-balio errealetik hurbilago dauden balioak dituztela adierazten da.

Era berean, ingurumenaren ikuspegitik, geometaketa-indizeak zein lurzoruen kalitatea ebaluatzeko balio adierazleak aplikatu dira, haien ingurumen-egoera aztertzeko eta kokalekuaren

viabilidad de posibles usos futuros del emplazamiento.

La topografía kárstica de la zona es una formación geológica formada por la acción del agua moderadamente ácida sobre la disolución de un lecho rocoso débilmente soluble, generalmente rocas carbonatadas como la piedra caliza y la dolomita. Característicamente tienen altas tasas de permeabilidad donde el agua de lluvia se mueve rápidamente por el suelo, lo que reduce la oportunidad de filtrar contaminantes. Por ello y por el hecho de que durante la actividad se hicieron diversas catas superficiales, así como las remociones continuas que se han visto en las visitas al lugar, se estimó la necesidad de estudiar la presencia de drenajes de mina y sus características.

La presencia de zonas áridas facilita la propagación de material particulado a distintas distancias. Considerando la alta carga metálica del lugar es predecible su presencia también a ese nivel. Múltiples publicaciones se han basado en la espectroscopía para la caracterización del PM; bien sea la espectroscopía Raman o la microscopía electrónica de barrido acoplada a espectroscopía de energía dispersa (SEM-EDS). El presente estudio, sin embargo, ha abogado por el uso integrado de ambos en la técnica conocida como analizador estructural y químico (SCA por sus siglas en inglés) que posibilita el análisis morfológico, elemental y molecular en el mismo punto de interés.

La modelización química mediante herramientas informáticas que permitan considerar la formación de las especies químicas a nivel termodinámico en condiciones reales demuestra que la presencia de un agente externo a las especies químicas que

etorkizuneko erabilera posibleen bideragarritasuna aztertzeke.

Eremuaren topografia karstikoa da. Formazio geologiko hau pixka bat azidoa den urak disolbagarria den ohandze harritsu baten disoluzioan duen eraginak osatzen du. Azken hau, oro har, kareharria eta dolomita bezalako harri karbonatatuak dira. Iragazkortasun-tasa handiak dituzte, eta euri-ura lurrean zehar azkar mugitzen denez, kutsatzaileak iragazteko aukera murrizten da. Horregatik guztiagatik, eta ikerketan zehar hainbat lagin-zulo egin zirelako, bai eta bertara egindako bisitetan ikusi diren etengabeko lur mugitzeengatik, meatze-drainatzeak eta horien ezaugarriak aztertzeke beharra ikusi zen.

Eremu idorrek egoteak material partikulatua distantzia desberdinetara zabaltzea errazten du. Tokiko karga metaliko handia kontuan hartuta, maila horretan ere arriskuak egon daitezkeela aurreikus daiteke. MPren karakterizazioa helburu zuten hainbat argitalpen espektroskopian oinarritu dira; dela Raman espektroskopia, dela X Izipien Energia Dispersioaren Espektroskopiari Akoplatutako Ekorketa bidezko Mikroskopia Elektronikoa (SEM-EDS). Azterlan honek, ordea, biak modu integratuan erabiltzearen alde egin du analizatzaile estruktural eta kimiko gisa ezagutzen den (SCA, ingelesezko siglengatik) teknikaren bidez. Teknika horrek intereseko gune berean analisi morfologikoa, elementala eta molekularra ahalbidetu du.

Baldintza errealetan espezie kimikoak maila termodinamikoan nola eratzen diren kontuan hartzea ahalbidetzen duten tresna informatikoen bidezko modelizazio kimikoak agerian uzten du berez ingurunean dauden espezie kimikoei kanpoko

naturalmente se encuentran en el medio puede alterar el comportamiento natural de las especies. A lo largo del trabajo han sido varias las ocasiones en las que se han aplicado simulaciones.

A partir de estos modelados termodinámicos, basados en las especies mayoritarias identificadas en del sistema, se concluyó que el comportamiento pulmonar de Zn es más lábil que los de Pb, ya que las fracciones solubles de los compuestos químicos responsables de esa solubilidad son mayores en todos los casos.

La presencia de las especies químicas propuestas en los distintos modelos termodinámicos se pudo corroborar mediante el análisis de las diferentes matrices sólidas vía espectroscopia Raman, avalando la metodología como una herramienta muy útil con diversas aplicaciones.

A partir de estos modelados termodinámicos, basados en las especies mayoritarias identificadas en del sistema, se concluyó que el comportamiento pulmonar de Zn es más lábil que los de Pb, ya que las fracciones solubles de los compuestos químicos responsables de esa solubilidad son mayores. Aunque la evaluación completa de un sistema medioambiental es complicada, el desarrollo de métodos analíticos que simulen escenarios reales posibles, así como la interpretación y contextualización de los datos analíticos por un equipo de trabajo multidisciplinar permiten satisfacer las necesidades planteadas desde diversas áreas científicas.

eragile bat agertzeak edo sartzeak espezieen portaera naturala alda dezakeela. Azterlan honetan zehar hainbat alditan aplikatu dira simulazioak.

Sisteman identifikatutako espezie nagusienetan oinarritutako modelatu edo eredu termodinamiko horietatik ondorioztatu ahal izan zen, adibidez, giza birikien mailan metalen jokaera aztertzean, Zn konposatuak Pb konposatuak baino labilagoak direla. Izan ere, disolbagarritasun hori eragiten duten konposatu kimikoen frakzio disolbagarriak kasu guztietan handiagoak izan dira Zn-aren kasurako.

Proposatutako espezie kimikoen presentzia eredu termodinamikoetan berretsi ahal izan zen matrize solidoak Raman espektroskopiaren bidez aztertuz. Horrela, metodologia hainbat aplikazio dituen tresna oso erabilgarri gisa bermatuz.

Laburbilduz, doktorego-tesi honetan aurkeztutako metodologiek metal-kutsadurara bideratutako ingurumen-azterlanetan aplikatzeko modukoak izan nahi dute, halako azterketak ikerketa-erakunde eta -erakunde handietan ez ezik, enpresetan eta industrietan ere egin daitezten. Ingurumen-sistema baten ebaluazio osoa zaila bada ere, ahalik eta agertoki errealean simulatzen dituzten metodo analitikoak garatzeak eta diziplina anitzeko lantalde batek datu analitikoak interpretatu eta testuinguruan jartzeak, aukera ematen du arlo zientifikoetatik planteatutako beharrak neurri handiagoan edo txikiagoan asetzeko.

INDEX

1. Introduction	1
1.1. History	1
1.2. Techniques for the determination of heavy metals in soils	14
2. Aims and objectives	23
3. Studied area and experimental procedure	29
3.1. Mining district involved	29
3.1.1. General site conditions of the studied mine	29
a. Mining history	32
b. General features of interest: climatology and bioclimatology, hydrology, and vegetation among others	37
3.2. Experimental work	39
3.2.1. Samplings and procedures	39
3.2.2. Sample pretreatment and analysis	42
3.2.2.1 Pretreatment for the analysis of metals in soil samples	42
3.2.2.2 Instrumental setup for the analysis of the metals present in several matrixes	43
- Field instrumentation	43
- Lab instrumentation	46
4. Lithology: Parent material	69
4.1. Lithogenic source of metals and metalloids	71
4.1.1. Introduction	71
4.1.1.1. Geological setting	72
a. Rock forming sedimentary minerals	72
b. Supergene ore deposits	76
4.1.2. Experimental procedure	81
4.1.2.1. Analytical strategy	82
4.1.2.2. Sampling strategy	83
4.1.2.3. <i>In situ</i> and <i>ex situ</i> molecular analysis of rocks and efflorescences	84
4.1.2.4. <i>Ex situ</i> elemental analysis of rocks and efflorescences	85
4.1.3. Results and discussion	85
4.1.4. Conclusions	95
4.2. Mine dumps: from bedrock to open air	103
4.2.1. Introduction	103
4.2.1.1. Weathering processes of rocks	108
4.2.2. Experimental procedure	110
4.2.2.1. Analytical strategy	110
4.2.2.2. Sampling strategy	112
4.2.2.3. <i>In situ</i> and <i>ex situ</i> molecular analysis of the wastes	113
4.2.2.4. <i>Ex situ</i> elemental analysis of the wastes	114
4.2.3. Results and discussion	114

4.2.3.1. Evidence of weathering processes in mine dumps: single-point analyses strengthened by hyperspectral imaging	114
4.2.4. Conclusions	131
5. Pedosphere: What about soils?	139
5.1. Introduction	139
5.1.1. Mobility and partitioning of metals	142
5.1.2. Metal analysis in soils	145
5.2. Experimental procedure	150
5.2.1. Analytical strategy	150
5.2.2. Sampling strategy	152
5.2.3. Physicochemical parameter, Total Organic Carbon (TOC) and Elemental Analysis (EA %C, N, and H) of the topsoils	155
5.2.4. Analysis of metals in topsoil samples	155
5.2.5. Metal equilibrium leaching capacity	156
a. Equilibrium leaching test	157
b. Column leaching test	157
5.3. Results and discussion	158
5.3.1. Physicochemical characterization of topsoils	158
5.3.2. Elemental analysis of topsoils: %C, %N, and %H	161
5.3.3. Metal concentration in topsoils	162
5.3.4. Comparison of the topsoils with the reference values	168
5.3.5. Metal concentration in soil cores	171
5.3.6. Mobility of metals through the soil	186
a. Equilibrium leaching test	187
b. Column leaching test	192
5.4. Conclusions	194
6. Hydrology: Rock drainage	201
6.1. Introduction	201
6.2. Experimental procedure	205
6.2.1. Analytical strategy	206
6.2.2. Sampling strategy	207
6.2.3. <i>In situ</i> spectroscopic analysis	207
6.2.4. <i>Ex situ</i> spectroscopic analysis	208
6.2.5. Characterization of runoff waters	209
6.2.6. Study of the chemical stability of the minerals	209
6.3. Results and discussion	209
6.3.1. <i>In situ</i> spectroscopic analysis	210
6.3.2. Composition analysis of runoff waters	216
6.3.3. <i>Ex situ</i> spectroscopic analysis	218
6.3.4. Stability of the mineral phases	225
6.4. Conclusions	230
7. Atmosphere: Metal-rich particulate matter	237
7.1. Introduction	237
7.1.1. Basic overview of aerosols	239
7.2. Experimental procedure	251
7.2.1. Analytical strategy	251

7.2.2. Sampling strategy	252
7.2.3. Morphological, elemental, and molecular characterization of PMs	253
7.2.4. Thermodynamic simulations	255
7.3. Results and discussion	256
7.3.1. SEM-EDS	256
7.3.2. Structural and Chemical Analyser (SCA)	262
7.3.3. Thermodynamical simulations of the behaviour of PM in the alveoli	266
7.4. Conclusions	273
8. Conclusions	281
8.1. Scientific production from the Ph.D. Thesis	287
8.1.1. Papers from the Ph.D. Thesis	287
8.1.2. Proceedings from International Congresses	287
9. Appendix	293
9.1. Mining district involved	293
9.1.1. Mining history	293
9.1.2. General site conditions of the studied mine	294
-General features of interest: : climatology and bioclimatology, hydrology, and vegetation among others	294
9.2. Geological setting	301
9.2.1. Tectonic synsedimentary activity during the middle Cretaceous	302
9.2.2. Stratigraphy of the area of Karrantza	303
9.2.3. Dolomitizations and mineralizations controlled by fractionation	304
9.2.4. Strata-bound mineralizations of Zn-Pb-F in the Valley of Karrantza	305
9.2.5. Classification of non-sulphide Zn deposits in Europe	308
9.3. Direct measurement of metals in soils: optimization of SEM-EDS	309
9.3.1. Introduction	309
9.3.2. Experimental procedure	311
a. Sample preparation	311
b. Analysis by SEM-EDS	316
9.3.3. Results and discussion	316
a. Direct determination of metals in soils: SEM-EDS approach	316
-Optimization of measurement parameters of SEM-EDS	317
-Soil metal quantification by SEM-EDS	323
9.3.4. Conclusions	328
10. Glossary	335

AURKIBIDEA

1. Sarrera	1
1.1. Aurrekariak	1
1.2. Lurzoruetan metal astunak zehazteko teknikak	14
2. Iradokizunak eta helburuak	23
3. Aztertutako eremua eta prozedura esperimentalak	29
3.1. Aztertutako meatze-eremua	29
3.1.1. Meategiaren kokalekuaren baldintza orokorrak	29
a. Meataritzaren historia	32
b. Intereseko ezaugarri orokorrak: klimatologia eta bioklimatologia, hidrologia eta Landaretza, besteak beste	37
3.2. Lan esperimentalak	39
3.2.1. Laginketak eta prozedurak	39
3.2.2. Laginaren aurretratamendua eta analisia	42
3.2.2.1 Lurreko laginetan metalak analizatzeko aurretratamendua	42
3.2.2.2 Hainbat matrizeetan dauden metalak aztertze erabilitako tresneria	43
- Landa-instrumentazioa	43
- Laborategiko instrumentazioa	46
4. Litologia: Arroka ama	69
4.1. Metalen eta metaloideen iturri litologikoa	71
4.1.1. Sarrera	71
4.1.1.1. Eremu geologikoa	72
a. Arroka eratzen duten mineral sedimentarioak	72
b. Mineral supergenikoen metaketak	76
4.1.2. Prozedura analitikoa	81
4.1.2.1. Lan analitikoa	82
4.1.2.2. Laginketa-estrategia	83
4.1.2.3. <i>In situ</i> eta <i>ex situ</i> egindako arroken eta efloreszentzien analisi Molekularra	84
4.1.2.4. <i>Ex situ</i> egindako arroken eta efloreszentzien analisi elementala	85
4.1.3. Emaizak eta eztabaida	85
4.1.4. Ondorioak	95
4.2. Zaborteziak: Arroka amatik landa zabalera	103
4.2.1. Sarrera	103
4.2.1.1. Arrien meteorizazio-prozesuak	108
4.2.2. Prozedura analitikoa	110
4.2.2.1. Lan analitikoa	110
4.2.2.2. Laginketa-estrategia	112
4.2.2.3. Hondakinen analisi molekularra <i>in situ</i> eta <i>ex situ</i>	113
4.2.2.4. <i>Hondakinen analisi elementala ex situ</i>	114

4.2.3. Emaitzak eta eztabaida	114
4.2.3.1. Meatze-hondakindegietako meteorizazio-prozesuen ebidentzia: puntu bakar baten analisia, irudi hiperespektralen bidez indartua	114
4.2.4. Ondorioak	131
5. Lurra: Zer gertatzen da lurrarekin?	139
5.1. Sarrera	139
5.1.1. Metalen mugikortasuna eta banaketa	142
5.1.2. Metalen analisia lurzoruetan	145
5.2. Prozedura analitikoa	150
5.2.1. Lan analitikoa	150
5.2.2. Laginketa-estrategia	152
5.2.3. Gainazaleko lurzoruen parametro fisiko-kimikoak, karbono organiko totala (TOC) eta analisi elementala (%C, N eta H)	155
5.2.4. Metalen analisia gainazaleko lurzoru laginetan	155
5.2.5. Oreka metalikoan lixibiatzeko gaitasuna	156
a. Oreka-lixibiatuen testa	157
b. Zutabe lixibiazio-froga	157
5.3. Emaitzak eta eztabaida	158
5.3.1. Gainazaleko lurzoruen karakterizazio fisiko-kimikoa	158
5.3.2. Gainazaleko lurren analisi elementala: C-ren, N-ren eta H-ren ehunekoak	161
5.3.3. Metalen kontzentrazioa gainazaleko lurretan	162
5.3.4. Gainazaleko lurren eta erreferentziazko balioen arteko konparazioa	168
5.3.5. Lur-zutabeetako metalen kontzentrazioa	171
5.3.6. Lurrean zeharreko metalen mugikortasuna	186
a. Oreka-lixibiatuen testa	187
b. Zutabeko lixibiazio-testa	192
5.4. Ondorioak	194
6. Hidrologia: Harri Drainatzea	201
6.1. Sarrera	201
6.2. Prozedura analitikoa	205
6.2.1. Lan analitikoa	206
6.2.2. Lagin-bilketa	207
6.2.3. Analisi espektroskopikoa <i>in situ</i>	207
6.2.4. Analisi espektroskopikoa <i>ex situ</i>	208
6.2.5. Lurrazalean eratzten diren jariakin uren karakterizazioa	209
6.2.6. Mineralen egonkortasun kimikoaren azterketa	209
6.3. Emaitzak eta eztabaida	209
6.3.1. Analisi espektroskopikoa <i>in situ</i>	210
6.3.2. Gainazaleko jariatze-uren konposizioaren analisia	216
6.3.3. Analisi espektroskopikoa <i>ex situ</i>	218
6.3.4. Fase mineralen egonkortasuna	225
6.4. Ondorioak	230
7. Atmosfera: Metaletan aberatsa den material partikulatua	237
7.1. Sarrera	237
7.1.1. Aerosolen ikuspegi orokorra	239
7.2. Prozedura analitikoa	251

7.2.1. Lan analitikoak	251
7.2.2. Laginketa-estrategia	252
7.2.3. MParen karakterizazio morfologikoa, elementala eta molekularra	253
7.2.4. Simulazio termodinamikoak	255
7.3. Emaitzak eta eztabaida	256
7.3.1. SEM-EDS	256
7.3.2. Analizatzaile estruktural eta kimikoa (ingelesezko laburdura: SCA)	262
7.3.3. MPek albeoloetan daukaten portaeren simulazio termodinamikoak	266
7.4. Ondorioak	273
8. Ondorioak	281
8.1. Doktorego-tesiaren ekoizpen zientifikoa	287
8.1.1. Doktorego-tesiaren artikuluzientifikoa	287
8.1.2. Nazioarteko kongresuetako aktak	287
9. Eranskina	293
9.1. Aztertutako meatze-eremua	293
9.1.1. Meatzaritzaren historia	293
9.1.2. Meategiaren zonaldeko baldintza orokorrak	294
-Intereseko ezaugarri orokorrak: klimatologia eta bioklimatologia, hidrologia eta landaretza, besteak beste	294
9.2. Eremu geologikoa	301
9.2.1. Aktibitate tektoniko sinsedimentarioa Kretaziko-ertainean	302
9.2.2. Karrantza inguruko stratigrafia	303
9.2.3. Zatiketaren bidez kontrolatutako dolomizazioak eta mineralizazioak	304
9.2.4. Geruzei lotutako Zn-Pb-F-ren mineralizazioa Karrantzako Haranean	305
9.2.5. Europako sulfurorik gabeko Zn biltegien sailkapena	308
9.3. Lurzoruko metalen neurketa zuzena: SEM-EDSaren optimizazioa	309
9.3.1. Sarrera	309
9.3.2. Prozedura analitikoak	311
a. Laginen prestaketa	311
b. SEM-EDS bidezko analisia	316
9.3.3. Emaitzak eta eztabaida	316
a. Lurzoruetako metalen zuzeneko zehaztapena: SEM-EDS bidezko hurbilketa	316
- SEM-EDSaren neurketa-parametroak optimizatzea	317
- SEM-EDS bidezko lurzoruko metalen kuantifikazioa	323
9.3.4. Ondorioak	328
10. Glosarioa	335

Chapter 1 / 1. Kapítulua

INTRODUCTION. /

SARRERA.

"One important thing in science is to discover new ways of thinking about facts."

Sir William Bragg (1862-1942).

1.1 HISTORY.

The combination of mineral deposits and the proximity of the sea have made the Basque Country a very propitious place for mining, an activity that began at quasi-industrial scale in the 14th century. Historically, the most extracted metal has been iron since the Iron Age due to its abundance and easy extraction from open air sites. Other elements with favourable exploitation characteristics but less abundant were lead and zinc ¹.

Until the 19th century, before the existence of laws regulating the exploitation activities, the extraction was carried out at a local scale. Residents of nearby towns placed a cross on the ground to mark the exploited area and did it manually. However, with the industrialization in the mid-19th century, iron began to be exported to the United Kingdom. This increase in demand gave rise to the first blast furnaces, allowing, in turn, to expand the treatment techniques of different minerals ².

During the First World War (1914-1918), the governments of Spain that remained neutral, oriented the steel industry of the Basque Country to the production of ammunition for the allies. After various fluctuations between the war and post-war period, the export of iron ore ceased definitively few years after the end of the Second World War (1939-1945). Subsequently, the few active mines were dedicated to supplying only the local iron and steel industry. As the iron mines closed and dragged the rest down in their decline, the mountains and their neighbourhoods began to

1.1 AURREKARIAK.

Mineral-aztarnategien eta itsasoaren hurbiltasunaren konbinazioak meatzaritzarako oso leku aproposa bihurtu zuten Euskal Herria. Hori dela eta, ustiapen jarduerak XIV. mendearen hasieran hasi ziren eskala quasi-industrialean. Burdin arotik historikoki, gehien ustiatu den metala burdina izan da, lur gainazaleko zonaldeetan aurkitu izan den bere ugaritasunagatik eta lortzeko erraztasunagatik. Bigarren maila batean geratu ziren ustiapenerako ezaugarri onak baina urriagoak ziren zinka eta beruna bezalako beste metal batzuk ¹.

XIX. mendera arte, mineralen ustiapena arautzen zuten legeak egon aurretiko garaietan, erauzketa tokian tokiko eskalan egiten zen. Inguruko herrietako bizilagunek eskuz egiten zuten erauzketa, eta lurrean gurutze bat jartzen zuten ustiaturako eremua nabarmentzeko. Industrializazio garaiko XIX. mendearen erdialdean, burdina Erresuma Batura esportatzen hasi zen eta lehen labe garaiak ezarri ziren horrela mineral desberdinak tratatzeko tekniken hedapena bermatuz ².

Lehen Mundu Gerran (1914-1918) neutral mantendu ziren Espainiako gobernuek Euskadiko siderurgia-industria aliatuentzako munizioak ekoiztera bideratu zuten. Gerraren eta gerraostearen arteko zenbait gorabeheraren ondoren, lurraldeko burdin mineralaren esportazioa behin betiko amaitu zen Bigarren Mundu Gerra (1939-1945) amaitu eta urte gutxira. Ondoren, meategi aktibo bakanek tokiko siderurgia bakarrik hornitu zuten. Burdin meategiek gainbeheran gainerakoak itxi eta arrastaka eraman ahala, mendiak eta auzoak

become depopulated. Finally, in the 1990s, the last mines and the most emblematic steel company in the area (Altos Hornos de Bizkaia) closed. This closed a cycle full of ups and downs in the extraction and processing of iron ores. One of the main economic activities of the Basque Country had ended when there was still no clear socioeconomic alternative. Its consequences followed two aspects. On the one hand, the social, with the increase in unemployment in the mining areas and the impoverishment of their population. On the other hand, the environmental, of abandonment and degradation of the landscape^{1,3}. Today there are no active mines in the Basque Country, but the legacy of that past, an important industrial heritage, remains transformed in new functional spaces (i.e., The Euskalduna Palace in Bilbao) or restitution of mining sites into leisure areas (i.e., La Arboleda). However, less fortunate areas were abandoned and forgotten by governments, impacting on the environment, society, and health⁴.

As a result of its history, the heritage of centuries of mining exploitation is a largely altered and degraded landscape. Figure 1.1 shows the map of mines in the autonomous region as well as its main extraction products. Most of these places are recoverable, depending on their state and the resources dedicated to their regeneration. Unfortunately, this does not appear to be the case for some abandoned mines of Las Encartaciones, an area with the highest diversity (see Figure 1.1) in different metals extracted from their old ores,

jendez husten hasi ziren. Azkenik, 1990eko hamarkadan, inguruko azken meatzeak eta siderurgia-enpresarik enblematikoena itxi zituzten (Bizkaiko Labe Garaiak). Era horretan itxi zen burdin mineralaren erauzketan eta tratamenduan gorabeheraz betetako zikloa. Horrela, Euskal Herriko jarduera ekonomiko nagusietako bat amaituta zegoen oraindik alternatiba sozioekonomiko argirik ez zegoenean. Horren ondorioek bi bide jarraitu zituzten: alde batetik, soziala, meatzaritza-arroetan langabeziak gora egin zuelako eta biztanleria pobretu egin zelako; eta, bestetik, ingurumenekoa, paisaiaren abandonatzea eta degradatzea^{1,3}. Gaur egun, Euskal Herrian ez dago meategi aktiborik. Hala ere, jarduera mineral-siderurgiko hartatik guztitik industria-ondare garrantzitsua geratzen da, eta eraldaketa fisiko positibo baten ondoren, eremuen lehengoratzearekin, espazio funtzional berrietan (Bilboko Euskalduna Jauregia, adibidez) edo aisialdi-guneetan eraldatu dira (adibidez, Zugaztieta edo La Arboleda). Hala ere, izan dira, halaber, beren jarduerak eten zituzten eta gobernuek ahaztu zituzten hain zorionekoak ez ziren eremuak, eta horrek eragin negatiboa izan du ingurumenean, gizartean eta osasunean⁴.

Bere historiaren ondorioz, Euskal Herriko meatze-ustiapeneko mendeetako herentzia, hein handi batean, paisaia eraldatua eta degradatua da. 1.1 Irudiak autonomia-erkidegoko meategien mapa erakusten du, baita erauzketa-produktu nagusiak ere. Leku horietako gehienak berreskura daitezkeela adierazi beharra dago, haien egoeraren eta birsortzeko erabiltzen dituzten baliabideen arabera. Zoritxarrez, badirudi hori ez dela Enkarterrietako meategi abandonatu batzuen kasua. Izan ere, erauzitako metalen dibertsitate

which have become remote illegal dumpsites.

handiena dutenak badira ere (ikus 1.1 irudia), legez kanpoko zabortegi urrunak bihurtu dira.

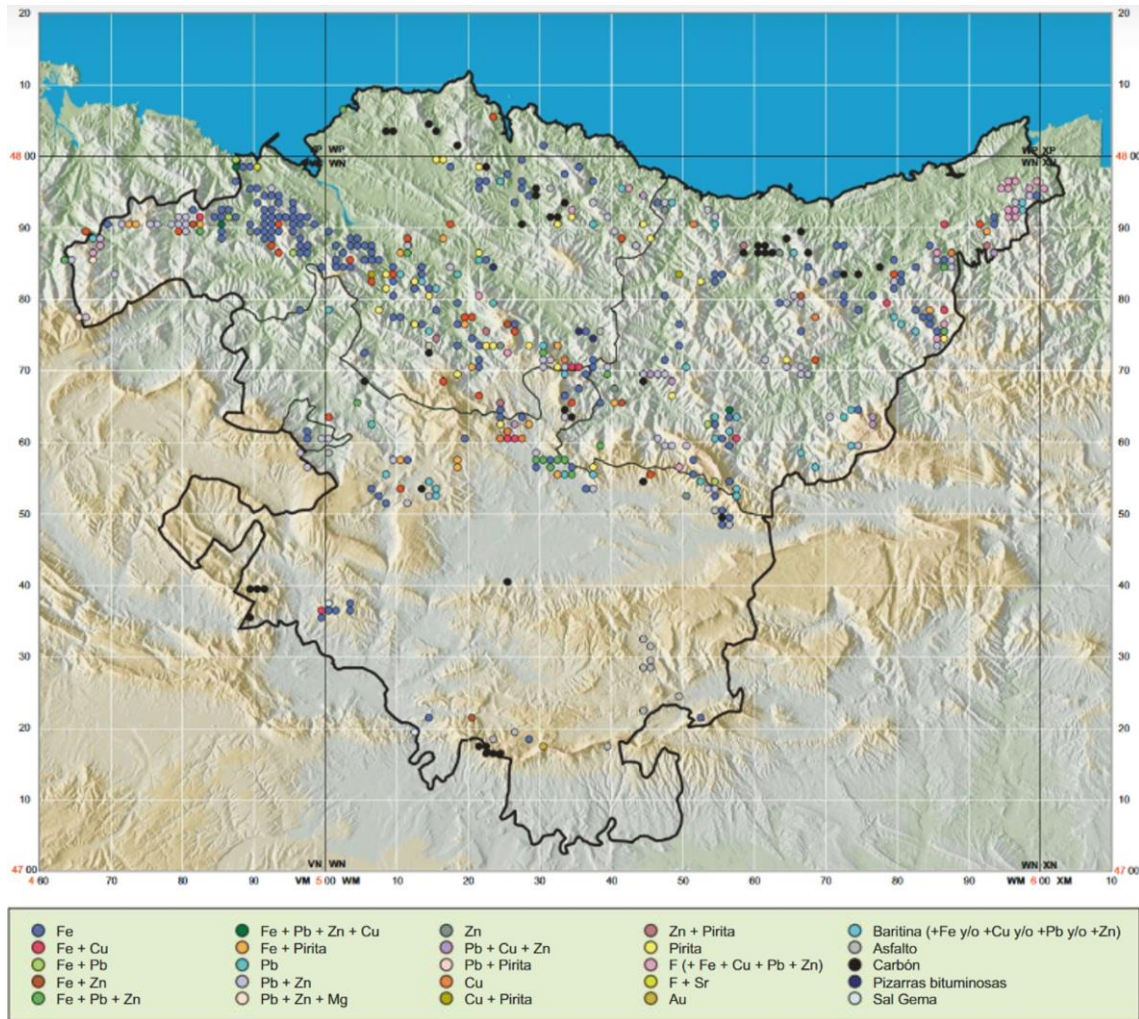


Figure 1.1 Mines of the Basque Autonomous Community. Geographic distribution and reported substance. (Gasteiz 2002)⁶.

1.1 Irudia. Euskal Autonomia Erkidegoko meategiak. Banaketa geografikoa eta salatutako substantzia⁶.

Today, after six centuries of mining in the Basque Country and once the last iron mine closed approximately 35 years ago, steps should be taken to change things. There are appropriate tools to carry out realistic analyses of the soil problem, which, applied and integrated into the Soil Law⁵, can help to evaluate, and define the future uses of the old mining sites, preventing them from being lost in oblivion.

Gaur egun, Euskal Herrian sei mende luzez meatzaritzan eman ondoren eta gutxi gorabehera duela 35 urte inguru burdinazko azken meategia itxi ondoren, gauzak aldatzeko neurriak hartu behar dira. Lurzoruaren problematikaren azterketa errealistak egiteko tresna egokiak daude, eta horiek aplikatuta eta Lurzoruaren Legian⁵ integratuta, garai bateko meatze-ustiategiaren etorkizuneko erabilerak ebaluatzen eta definitzen lagun dezakete, ahanzturan gal ez daitezten.

Despite the increase in the environmental

Biztanleriaren ingurumen-kontzientziazioa

awareness of the population, it is important to highlight the value of the soil both for its abiotic and biotic properties. In general, this value is based on the following fundamental pillars:

- The first is related with its role as a habitat and biological support. The soil constitutes, together with water, air and sunlight, the foundation of life in terrestrial ecological systems. It provides biological habitat for numerous organisms and microorganisms⁷⁻⁹, as well as being a gene pool¹⁰. It is the starting point and destination of most of the activities carried out by humans. A decrease in its quality generally contributes to a decrease in biodiversity, with the often irreversible consequence of loss of species and ecosystems that this implies.
- The soil is a component of the natural cycle (water-air-soil), it is an active protagonist in the chemical cycles of vital importance in the balance of nature and it carries out central regulation functions within ecosystems¹¹.
In the soil cycle formed by various horizons, water occupies a fundamental position. The water that reaches the soil via precipitation passes through it either as surface runoff, as underground flow or indirectly through evapotranspiration or transpiration phenomena.
- The soil is the main protagonist in the generation and transport of nutrients for the microorganisms that inhabit it, the plants and, ultimately, the human being through the trophic chain. Its participation in the carbon, sulphur, nitrogen, and phosphorus cycles is essential for the balance of ecosystems¹². Human intervention in the soil alters these biogeochemical cycles¹¹⁻¹³ and gives rise to

handitu den arren, garrantzitsua da lurzorua balio nabarmentzea, bai ezaugarri abiotikoengatik, bai biotikoengatik. Oro har, balio hori funtsezko zutabe hauetan oinarritzen da:

- Lehenengoa habitat eta euskarri biologiko gisa betetzen duen zereginarekin lotuta dago. Lurra, urarekin, airearekin eta eguzki-argiarekin batera, lurreko sistema ekologikoetako bizitzaren oinarria da. Erreserba genetikoa izateaz gain¹⁰ habitat biologikoa eskaintzen die organismo eta mikroorganismo askori⁷⁻⁹. Gizakiak egiten dituen jarduera gehien abiapuntua eta helmuga da. Bere kalitatea gutxitzeak, biodibertsitatea gutxitzea eragiten du, eta horrek, askotan espezieak eta ekosistemak galtzea dakar.
- Lurzorua ziklo naturalaren osagaia da (ur-aire-lurzorua), protagonista aktiboa da naturaren orekan berebiziko garrantzia duten ziklo kimikoetan, eta erregulazio-funtzio zentralak betetzen ditu ekosistemen barruan¹¹. Hainbat horizontez osatutako lurzorua zikloan, ura funtsezko posizioan dago. Prezipitazioen bidez lurra iristen den ura bertatik igarotzen da azaleko jariatze gisa, lurpeko fluxu moduan edo zeharka ebapotranspirazio- edo transpirazio-fenomenoen bidez.
- Bertan bizi diren mikroorganismoentzat, landareentzat eta, azken batean, gizakiarentzat kate trofikoan pentsatutako mantengaien sorkuntzan eta garraioan lurra protagonista nagusia da. Ekosistemen oreka ahalbidetzen duen karbonoaren, sulfuroaren, nitrogenoaren eta fosforoaren zikloetan funtsezko parte hartzea dauka¹². Gizakiak lurzoruan esku hartzeak ziklo biogeokimiko horiek aldatzen

global ecological problems such as the loss of populations^{14,15}.

- The soil acts as a filter and buffer, capable of retaining substances mechanically or fixing them by adsorption, contributes decisively to protecting groundwater and surface water against the penetration of harmful agents, avoiding the transmission of said agents to the cycles of plant feeding^{7,16}, animals¹⁷ and humans^{18,19}. In the study of the intrusion of heavy metals into the trophic chain, the use of sentinel organisms makes it possible to acquire information on the possible contamination of the environment in which they live in several ways:

- by indicating the degree of degradation of the environment through presence-absence of species²⁰⁻²³,
- due to the alteration of its structure and habitual spatial distribution^{24,25},
- for developing new mechanisms of selective evolution by adaptation^{26,28}, or
- simply by modification of the edaphic community²⁵.

- The soil can transform certain organic compounds, decomposing them or modifying their structure, thus achieving the mineralization of numerous substances^{11,29}. The soil's ability to compensate for the influence of chemical agents is, however, limited; its disturbance leads to the reduction or collapse of important natural soil functions³⁰. The overload of its accumulation capacity turns them into a source of chemical substances and pollutants that will leach, affecting the water. This absorption capacity means that soil contamination can remain hidden for a long

ditu^{11,13} eta arazo ekologiko globalak sortu, hala nola populazioen galerak^{14,15}.

- Lurzoruak iragazki eta motelgailu gisa dituen propietateak - mekanikoki substantziak atxikitze edo adsortzio bidez finkatzeko gai denak - modu erabakigarrian laguntzen du lurpeko eta azaleko urak agente kaltegarriak sartzetik babesten, eta horrela, agente horiek landareen^{7,16}, animalien¹⁷ eta gizakien^{18,19} elikadura-zikloetara transmititzea saihesten. Metal astunek kate trofikoan duten intrusioa aztertzean, organismo zentinelaren erabilerak aukera ematen du zenbait modutan bizi diren ingurunearen balizko kutsadurari buruzko informazioa eskuratzeko:

- espezieen presentziaren eta absentziaren bidez ingurunearen degradazio-maila adierazteagatik²⁰⁻²³,
- ohiko egitura eta banaketa espaziala aldatzeagatik^{24,25},
- egokitzapen bidezko eboluzio selektiboko mekanismo berriak garatzeagatik²⁶⁻²⁸ edo,
- besterik gabe, komunitate edafikoa aldatzeagatik²⁵.

- Lurzoruak konposatu organiko jakin batzuk eralda ditzake, deskonposatuz edo egitura aldatuz. Horrela, substantzia askoren mineralizazioa lortzen da^{11,29}. Hala eta guztiz ere, lurzoruak eragile kimikoen eragina orekatzeko duen gaitasuna mugatua da. Hori aldatzeak lurzoruaren funtzio natural garrantzitsuak murriztea edo kolapsatzea dakar³⁰. Metatzeko ahalmenaren gaitasunak substantzia kimikoen eta kutsatzaileen isurketa-foku bihurtzen ditu, eta iragazi egingo dira urari eraginez. Xurgatzeko gaitasun hori dela eta kutsadura denbora luzean ezkutan

time. Probably, this is the reason why until the approval of Law 10/1998, of April 21, on Waste, the concern for this issue has been very scarce³¹.

- Together with the legacy that it provides for being a historical and natural archive, the soil is the most relevant source of both renewable and non-renewable raw materials. Within the latter, they can be singled out for their relevance: the non-metallic minerals of primary interest for construction (i.e., stone, marble, limestone, plaster, slate, sand), metallic minerals (i.e., blende (ZnS), galena (PbS), siderite (FeCO₃), pyrite (FeS₂)) and fossil fuels such as coal¹¹. It is significant how the exploitation of any of them has a negative impact in one way or another on its own matrix and the environment. This leads to proposing a rational and sustainable exploitation of the deposits that seeks the protection of the soil resource, bearing in mind the slightest disturbance of the soil itself.

It is necessary to remember that a contaminated soil is that whose physical, chemical, or biological characteristics have been negatively altered by the presence of dangerous components of human origin, in such a concentration that it poses a risk to human health or ecosystems³². From the administrative point of view and according to Royal Decree 9/2005, it must also be declared as such by express resolution³³.

The impact of mining on the environment and human health is related to the composition of the mineral, the type of exploitation (pit, dump, or gallery), the scale of the operations (intensive, reduced, etc.) and the characteristics of the environment (slope, type of soil, orientation,

egon daiteke, eta ziur asko, hori da Hondakinei buruzko apirilaren 21eko 10/1998 Legea³¹ Legea onartu arte gai horrekiko kezka oso txikia izan izanaren arrazoia.

- Artxibategi historikoa eta naturala izateagatik ematen duen ondarearekin batera, lehengai berriztagarrien zein berriztaezinen iturri garrantzitsuena da. Azken hauen artean, azpimarratzekoak dira: eraikuntzarako funtsezko interesa duten mineral ez-metalikoak (harria, marmola, kareharria, igeltsua, arbela, harea, eta abar), mineral metalikoak (hau da, blenda (ZnS), galena (PbS), siderita (FeCO₃), pirita (FeS₂)) eta ikatza bezalako erregai fosilak¹¹. Adierazgarria da horietako edozein ustiatzeak, modu batera edo bestera, eragin negatiboa duela jatorrizko matrizean eta ingurumenean. Horren ondorioz, lurzorua babesteko, aztarnategiak zentzuz eta modu iraunkorrean ustiatzea proposatzen da, lurzorua bera ahalik eta gutxien aldatzen dela kontuan hartuta.

Gogoan izan behar da kutsatutako lurzorutzat giza jatorriko osagai arriskutsuak izateagatik (giza osasunerako edo ekosistemetarako arriskua dakarren kontzentrazioan), ezaugarri fisikoak, kimikoak edo biologikoak modu negatiboan aldatu zaizkion hori hartzen dela³². Administrazioaren ikuspegitik, eta 9/2005 Errege Dekretuaren arabera³³, berriazko ebazpen bidez halakotzat jo behar da.

Meatzaritzak ingurumenean eta osasunean duen inpaktua mineralaren osaerarekin, ustiapen motarekin (aire zabalean edo lurpean), eragiketen eskalarekin (intentsiboa, murriztua.) eta ingurunearen ezaugarriekin (malda, lurzoru mota, orientazioa, ea.) lotzen da^{34,35}. Hondakinen

etc.)^{34,35}. The composition of the waste can vary according to the particular conditions of each mine. During the mining processes, important residues of variable origin and composition are originated. These range from the dust (fine particulate) originated during the exploitation work, the liquid effluents that are generated during the mining process (the mine itself, the laundries, the tailings), to the solid waste that used to be accumulated in the dumps, or simply distributed by the exploited areas³⁶.

The extraction of ores, in addition to the increase on the concentration of metals that already exists in the soils due to weathering of the parent rock^{37,38}, is generally also a source of multi-elemental contamination³⁹. The determination of such levels is vital for several reasons. On the one hand, the trace elements, once exceeded a certain threshold, become toxic, just like those metallic ions that are assimilated due to their chemical similarity with the essential nutrients in the organism's life cycle. This process of bioaccessibility⁴⁰ and bioaccumulation^{30, 41} will depend, among others, on absorption-desorption processes present in the soil⁴².

The mining area par excellence in Biscay was mainly concentrated in Las Encartaciones⁴³. These were open-cast mines, which have left numerous traces of extractive activity and its consequent impacts in their surroundings. This type of mining causes an intense disturbance of the environment, whose influence prevails even at landscape level⁴⁴. Extraction activities can be considered one of the most severe anthropic alterations⁴⁵ with a potential toxic risk to health and loss of economic and natural resources derived from the alteration

konposizioa, bestalde, meategi bakoitzaren baldintza berezien arabera alda daiteke. Meataritza-prozesuetan jatorri eta konposizio oso aldakorreko hondakin garrantzitsuak sortzen dira. Horiek ustiapen-lanetan sortzen diren hautsak (material partikulatu fina), meatze-prozesuan sortzen diren efluente likidoak (meategiak berak, garbitokiak, esterilak), hondakindegietan metatzen diren hondakin solidoak edo ustiapen-azaleretan besterik gabe banatzen diren horiek izan litezke³⁶.

Mineralen erauzketa, harri amaren meteorizazioaren ondorioz lurzoruetan dagoen metalen kontzentrazioa handitzeaz gain^{37,38}, kutsadura-iturri multielementala ere izan ohi da³⁹. Metal horien mailak zehaztea oso garrantzitsua da, hainbat arrazoiengatik. Alde batetik, oligoelementutzat hartzen diren traza mailako elementuak, atalase jakin bat gainditu ondoren, toxiko bihurtzen dira, organismoaren bizi-zikloan funtsezko mantenuaiekin duten antzekotasun kimikoagatik asimilatzen direlako. Bioeskuragarritasun-⁴¹ eta biometatze-prozesu hori^{30,40}, besteak beste, lurzorian dauden xurgatze- eta desortzio-prozesuen arabera izango da.

Bizkaiko meatze-eremu nagusia Enkarterrietan biltzen zen batez ere. Aire zabaleko ustiategiak ziren, eta erauzketa-jardueraren arrasto ugari eta horien ondoriozko inpaktuak utzi dituzte inguruan⁴³. Meataritza mota horrek ingurumenean nahasmendu handia eragiten du, eta eragin hori paisaia ere gailentzen da⁴⁴. Erauzketa-jarduerak alterazio antropiko larrietakotzat hardaitezke⁴⁵, osasunerako arrisku toxikoa eta uretako eta lurreko ekosistemak eraldatzearen ondoriozko baliabide

of aquatic and terrestrial ecosystems ⁴⁶.

Such is the impact that these activities have on the environment, that various environmental compartments have been the subject of numerous studies. For instance, in 1998, Nriagu and Pacyna ⁴⁷ estimated that $635 \cdot 10^6 \text{ kg} \cdot \text{year}^{-1}$ of Pb and $35 \cdot 10^6 \text{ kg} \cdot \text{year}^{-1}$ of As were emitted into the environment (aerial, aquatic, and soil) due to mining activities and the metallurgical industry. These data represented, respectively, the 35% and 22% of the total Pb and As emitted into the environment.

Several edaphic studies ⁴⁸ have related the contamination that the soil supports with the loss of its physical properties that causes severe disturbances (i.e., acidification) ⁴⁹ and even its destruction (i.e., slides, deforestation), loss of its functions, habitats and even its biokinetics ⁵⁰. Unfortunately, these alterations often are not manifested immediately. The potential dangers can take decades to bloom, but when it occurs the effects are of great magnitude ⁵¹ as in the cases of highly contaminated foods ⁵².

Due to the lack of prevention measures, mining wastes that are rich in arsenic and heavy metals can be dispersed by wind and/or water affecting the contact areas and spreading the contamination focus. Environmental compartments susceptible to contamination are the surface waters and/or air ⁵³.

Wind erosion will resuspend and disperse mineral particles rich in contaminants over variable distances depending on the local climatic conditions ⁵⁴⁻⁵⁶. This type of air pollution, considered secondary and diffuse, reduces air

ekonomikoen eta naturalen galera eragin ditzakete ⁴⁶.

Hain da garrantzitsua erauzketa-jardueren ingurumenean duten eragina, non ingurumen-konpartimentu ugari aztergai izan diren. Adibidez, 1998an, Nriaguk eta Pacynak ⁴⁷ kalkulatu zuten meatzaritzako eta metalurgia-industriako jarduerengatik urtean $635 \cdot 10^6 \text{ kg} \cdot \text{Pb}$ ($635 \cdot 10^6 \text{ kg} \cdot \text{urte}^{-1} \text{ Pb}$) eta $35 \cdot 10^6 \text{ kg As}$ ($35 \cdot 10^6 \text{ kg} \cdot \text{urte}^{-1} \text{ As}$) isurtzen zirela ingurunera (airera, uretara zein lurrera). Datu horiek ingurunera igorritako Pb eta As guztien % 35a eta % 22a ziren, hurrenez hurren.

Zenbait azterlan edafikok lurzoruak jasaten duen kutsadura bere propietate fisikoen galerarekin erlazionatu dute, eta horrek eragiten dizkion aldaketa larriekin erlazionatu dute (adibidez azidotzea) ⁴⁹, baita haren suntsipenarekin (mendi-hegaleko lerradurak, baso-soiltze, ea.), haren funtzioen eta habitaten hondamenarekin, zein bere biozinesiaren desegitearekin ere ⁴⁸⁻⁵⁰. Zoritxarrez, askotan, aldaketa horiek ez dira berehala agertzen. Arrisku potentzialek hamarkadak behar ditzakete azalarazteko, baina egiterakoan, ondorioak oso handiak dira ⁵¹, oso kutsatuta dauden elikagaien kasuan bezala ⁵².

Prebentzio-neurririk ez zenez egon, artseniko eta metal astun ugariko meatzaritza-hondakinak haizean eta/edo uretan barreia daitezke, ukipen-eremuetan eraginez eta kutsadura-fokua zabalduz. Kutsa daitezkeen ingurumen-konpartimentuak azaleko urak eta/edo airea dira ⁵³.

Higadura eolikoak berak berrerabili eta sakabanatuko ditu kutsatzaile ugariko partikula mineralak distantzia aldakorretan, tokiko baldintza klimatikoaren arabera ⁵⁴⁻⁵⁶. Kutsadura atmosferiko mota horrek, bigarren mailakotzat (sekundariotzat)

quality, ultimately affecting the population, flora, and fauna⁵⁷⁻⁵⁹.

Both surface and groundwater can also be affected quantitatively and qualitatively⁶⁰. This condition of the waters leads to one of the most important risks in mining, acid mining drainage (AMD). This phenomenon decreases the biodiversity of the effluents, which are now characterized by an acidic pH and a high level of dissolved metals (As, Cd, Cu, Zn) and anions (sulphates, carbonates)⁵³. This effect can remain dormant for some time, although once triggered it can last for years⁵¹, affecting continental and oceanic waters and sediments via biogeochemical cycles.

As it may have been deduced, in most cases, the intermediary is the human being. Nonetheless, public health can be affected by heavy metals following various routes of exposure^{17, 19, 63, 64}. The most analysed metals in public health studies are mercury, lead, cadmium, and zinc, which present different degrees of toxicity⁶⁵⁻⁶⁷ depending on the chemical form of the element, that is, its speciation⁶⁸⁻⁷⁰.

Table 1.1 shows the lethal doses injected into the peritoneum and the residence times of some of these metals in the human body. Given that each of these residues represents important problems for the soil ecosystem, the scientific community and international environmental organizations and agencies have assumed that environmental risk assessment must be based on multidisciplinary studies. In application of what is recommended, in the study area covered by this work, besides the

eta lausotzat hartzen denak, airearen kalitatea murrizten du, eta, azken batean, aldameneko populazioan, landaredian eta faunan eragiten du⁵⁷⁻⁵⁹.

Lurrazaleko zein lurpeko urei ere kuantitatiboki zein kualitatiboki eragin dakieke era negatibo batean⁶⁰. Uren afekzio horrek meatzaritzaren arrisku garrantzitsuenetako bat eragiten du: meatzaritzako drainatze azidoa (AMD). Fenomeno honek murriztu egiten ditu efluentek zeharkatzen dituzten inguruetako biodibertsitateak, izatez pH azidoa eta metal disolbatuen (As, Cd, Cu, Zn) eta anioi disolbatuen (sulfatoak, karbonatoak) maila handiak izaten dituztelako⁵³. Efektu hori denbora batez egon daiteke pil-pilean, baina behin sortzen denean urteak iraun dezake⁵¹, ziklo biogeokimikoen bidez ur kontinentalei, ozeanikoei eta sedimentuei eraginez^{61, 62}.

Ondoriozta daitekeen bezala, kasu gehienetan, bitartekaria gizakia bera da. Hala ere, zenbait esposizio-bideren ondoren, metal astunek osasun publikoari eragin diezaioke^{17, 19, 63, 64}. Osasun publikoko azterketetan gehien aztertu diren metalak merkurioa, beruna, kadmioa eta zinka dira. Elementu horiek forma kimikoaren arabera (bere espeziazioaren arabera)⁶⁸⁻⁷⁰ hainbat toxikotasun-maila dituzte⁶⁵⁻⁶⁷

1.1 Taulak peritoneoan injektatutako dosi hilgarriak eta metal horietako batzuek giza gorputzean duten bizileku-denborak erakusten ditu. Hondakin horietako bakoitza lurzoruaran ekosistemarako arazo garrantzitsuak direnez, komunitate zientifikoak eta nazioarteko ingurumen-erakunde eta -agentziek onartu dute ingurumen-arriskuaren ebaluazioa diziplina anitzeko azterlanetan oinarritu behar dela. Gomendatutakoa aplikatuz, lan honen xede den

physical chemical characterization, indicators of the deleterious effects of chemical contaminants on organisms (animals and plants) and biodiversity have been sought. Biomarkers provide measures obtained at the simplest levels of biological complexity (molecular, cellular, tissue). This reveals whether there has been exposure to contaminants and/or the effects of such exposure which, in turn, allow predicting changes at higher levels of biological complexity (population, community, ecosystem)²³. The intense industrial activity that the soils of the industrialized countries in Europe have endured, together with a past of low environmental awareness, have led to the appearance of contaminated soils in practically the entire European territory. In fact, in 1999, the European Environment Agency (EEA)⁷¹ estimated that there were 1.5 million potentially contaminated sites in Europe. Just six years later, the number of these plots of land was estimated by this same entity at approximately 2 million⁷².

Several serious incidents, related to the presence of contaminants in the soil, have led many countries to become aware of the potential risks associated with the contamination of this environment and to develop specific legislation on this matter to avoid new incidents.

azterketa-eremuan , karakterizazio fisiko-kimikoaz gain, kutsatzaile kimikoek organismoetan (animaliak eta landareak) eta biodibertsitatean duten letreiatze-efektuen adierazleak bilatu dira. Biomarkatzaileek konplexutasun biologikoaren maila sinpleenetan (molekularra, zelularra, ehunetakoa) lortutako neurriak ematen dituzte. Horrek agerian uzten du kutsatzaileekiko esposizioa egon den eta/edo esposizio horren ondorioak, zeinak, aldi berean, konplexutasun biologikoko maila handiagoetara (biztanleria, komunitatea, ekosistema) aldaketak iragartzea ahalbidetzen duten²³. Europako herrialde industrializatuetako lurzoruek jasan duten industria-jarduera handiak eta ingurumenarekiko kontzientzia gutxiko iraganak Europako ia lurralde osoan lurzoru kutsatuak agertzea eragin dute. 1999. urtean, Europako Ingurumen Agentziak (AEE) kalkulatu zuen Europan kutsatuta egon zitezkeen 1,5 milioi leku zeudela⁷¹. Sei urte geroago, erakunde horrek lursail horien kopurua 2 milioi ingurukoa zela kalkulatu zuen⁷².

Lurzoruan kutsatzaileak egotearekin lotutako hainbat gertakari larriren ondorioz, herrialde asko ingurune horren kutsadurarekin lotutako arrisku potentzialez jabetu dira, eta gai horri buruzko berariazko legeria garatu dute, horrela gorabehera gehiago saihesteko helburuaz.

Table 1.1 Heavy metals of mining origin, their residence time in the human body and lethal doses for mammals ⁷³.**1.1 Taula.** Meatzaritzatik datozen metal astunak, giza gorputzean emandako denbora eta ugaztunentzako dosi hilgarriak ⁷³.

METALS / METALAK	SOURCES / ITURRIAK													τ , days / τ , egunak	DL ₅₀ (mg·kg ⁻¹) ^a
	Mining / Meatzaritza	Metallurgy / Metalurgia	Chemical ind. / Ind. kimikoa	Alloys / Aleazioak	Paints / Margoa	Glass / Beira	Paper-ind. / Paperaren ind.	Leather / Larua	Textiles / Ehunak	Fertilizers / Ongarriak	Chlorine ind. / Kloroaren ind.	Refineries / Findegia	Coal power plants / Ikatzezko zentralak		
As	X	X	X			X		X	X	X	X	X	X		6
Ba			X		X	X		X	X						65
Be	X	X		X								X	X		180
Bi		X													5
Cd	X	X	X		X			X	X	X	X	X	X		500
Cr		X	X		X		X	X	X	X	X	X	X		616
Cu		X	X				X	X	X	X	X	X	X		80
Hg	X	X	X				X	X	X	X		X	X		70
Mn	X								X			X			17
Ni		X				X	X	X	X		X	X	X		667
Pb	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X		1460
Se	X											X			1,3
Sn			X							X					35
U	X		X									X	X		100
V		X	X								X				42
Zn	X	X	X		X			X	X	X	X				933

^a DL₅₀ it's a dose that would kill 50% of the population. Amounts injected into peritoneum to avoid adsorption by digestive tract. /^a DL50 biztanleriaren % 50 hilko lukeen dosia da. Digestio-hodian adsortzioa saihesteko peritoneoan injektatutako kopuruak.

Only exhaustive knowledge of soil damage due to contamination can allow the design and implementation of a soil protection policy against contamination. A policy that defines final objectives adjusted to the needs of the Autonomous Community of the Basque Country, which are specified through the most appropriate lines of action and the most suitable specific actions. The 2007-2012 Contaminated Soil Plan of the mentioned autonomy ⁷⁴ is based on a detailed diagnosis that (1) analyses and assesses the current situation and (2) studies the future perspectives of the impact on the soil due to the presence of chemical substances. To systematize this situation, the application of the FPEIR model (driving forces, pressures, state, impact, response) has been chosen. This model, developed by the European Environment Agency, helps to explain in

Kutsadurak lurzoruan eragindako kalteak zehatz-mehatz ezagutzeak soilik eman dezake aukera lurzoria kutsaduratik babesteko politika bat diseinatzeko eta ezartzeko. Politika horrek Euskal Autonomia Erkidegoaren premietara egokitutako azken helburuak zehaztuko ditu, eta jardueraildo eta ekintza espezifiko egokiaren bidez zehaztuko dira. Euskal Autonomia Erkidegoko 2007-2012 aldirako Lurzoru Kutsatuen Plana ⁷⁴ diagnostiko zehatz batetik abiatzen da. Diagnostiko horrek (1) egungo egoera aztertu eta baloratzen du, eta (2) substantzia kimikoen presentziak lurzoruan izango duen eraginaren etorkizuneko perspektibak aztertzen ditu. EAEn egoera hori sistematizatzeke, FPEIR eredua aplikatzea erabaki da (indar eragileak, presioak, egoera, inpaktua, erantzuna direlako faseak dituena). Eredua hori Europako Ingurumen

a dynamic way the phenomenon of the effect on the soil due to pollution, ordering the elements that explain and determine it through the logical chain of events⁷⁴.

The protection of the soil and, therefore, the recovery of contaminated lands has quite recently acquired a new dimension since the approval of specific legislation on this matter.

Law 1/2005 on the prevention and correction of contamination in the Basque Country⁷⁵ and the Royal Decree 9/2005, which establishes the list of potentially soil-contaminating activities and the criteria and standards for the declaration of contaminated soils³³ have given the first tools to apply the new obligations that were already outlined in this area by Law 3/1998 on the general protection of the environment of the Basque Country⁷⁶ and Law 10/1998 on waste disposal⁷⁷.

In this way, the possibility of declaring soil contamination is left open, and consequently, of requiring those responsible for its recovery. Its final aim is not more than eliminating or reducing to acceptable levels the risks to human health or to ecosystems that could derive from the presence of contaminants in concentrations higher than the legally established standards.

In terms of *extractive activities*, *Directive 2006/21/CE of March 15, 2006, of the European Parliament and of the Council of March 15, 2006, on the management of waste of these activities*, was approved and published. Thus, *Directive 2004/35/EC of the European Parliament, of the Council and of the Commission of April 21, 2004,⁷⁸ on environmental liability in relation to the prevention and repair of environmental damage*

Agentziak garatu du, eta kutsadurak lurzoruan eragindako efektuaren fenomenoak modu dinamikoan azaltzen laguntzen du, hura azaltzen eta zehazten duten elementuak gertaeren kate logikoaren bidez ordenatuz⁷⁴.

Lurzorua babesteak eta, beraz, kutsatutako lurrak berreskuratzeak beste dimentsio bat hartu du berriki, zehazki, arlo horretako legeria espezifikoa onartu zenetik.

Euskal Autonomia Erkidegoko Kutsadura Prebenitu eta Zuzentzeari buruzko 1/2005 Legeak⁷⁵ eta lurzorua kutsa dezaketan jardueren zerrenda eta lurzoru kutsatuen adierazpenerako irizpide eta estandarrak ezartzen dituen 9/2005 Errege Dekretuak³³ lehen tresnak eman dituzte Euskal Autonomia Erkidegoko ingurumena babesteko 3/1998 Legeak eta hondakinei buruzko 10/1998 Legeak eremu horretan jada zirriborrotzen zituzten betebeharrak berriak aplikatzeko⁷⁷.

Horrela, zabalik geratzen da lurzoruaren kutsadura deklaratzeko aukera, eta, ondorioz, erantzuleei hura berreskuratzeko eskatzekoa, gizakien osasunerako edo ekosistemetarako arriskuak ezabatzeko edo maila onargarrietaraino murrizteko, baldin eta kutsatzaileak lurzoruan legez ezarritako estandarrak gainditzen dituzten kontzentrazioetan badaude.

Erauzketa-jarduerei dagokienez, 2006ko martxoaren 15eko 2006/21/EE Zuzentaraua, Europako Parlamentuarena eta Kontseiluarena, 2006ko martxoaren 15ekoa, jarduera horien hondakinen kudeaketari buruzkoa onartu eta argitaratu zen. Horrenbestez, Europako Parlamentuaren, Kontseiluaren eta Batzordearen 2004ko apirilaren 21eko 2004/35/EE Zuzentaraua aldatu zen⁷⁸, ingurumen-kalteak prebenitzeari eta

was amended.

The growing use of land (especially in the most developed areas of the planet) means that its protection is currently one of the main environmental concerns in the world. This is the case of the Basque Country, where the scarcity of useful land and the high population density have produced a massive occupation of land. In addition, this occupation has been linked to rapid industrial development, mainly during the 1960s, which was carried out without any urban planning, at a time when concern for environmental problems simply did not even exist. Consequently, in most of the towns and cities there has been oppressive urban development and soil contamination, among other environmental resources, which requires patient restoration work that enables a significant improvement in the quality of life.

*The Inventory of sites with potentially soil-contaminating activities in the Autonomous Community of the Basque Country*⁷⁹ has estimated at 8195 the number of small and medium sites that have supported throughout history some industrial activity or discharge that may have contaminated it. Addressing the sanitation of all fields in which, after an investigation, the existence of an unacceptable risk is demonstrated will require a well-planned strategy that allows a progressive solution. Trying to put an end to soil contamination in the short term is an objective that all those countries that are at the forefront of soil protection policies have renounced, due to the magnitude of the problem. For this reason, they have chosen to follow a series of criteria to establish the order in which they will do so.

konpontzeari buruzko ingurumen-erantzukizunari buruzkoa.

Lurraren erabilera gero eta handiagoa denez, (batez ere planetako eremu garatuenetan), haren babesa da gaur egun munduko ingurumen-kezka nagusietako bat. Horixe da Euskal Autonomia Erkidegoaren kasua; izan ere, lurzoru erabilgarriaren eskasiak eta biztanleria-dentsitate handiak lurren okupazio masiboa eragin baitute. Gainera, okupazio hori industria-garapen azkar bati lotuta egon da, batez ere 1960ko hamarkadan, eta hirigintza-plangintzarik gabe egin zen, ingurumen-arazoekiko kezka existitzen ez zen garai batean. Horren guztiaren ondorioz, herri eta hiri gehienetan hirigintza-garapen itogarria eman da, eta beste ingurumen-baliabide batzuen artean, lurraren kutsatuta gertatu da. Horrek bizi-kalitatea nabarmen hobetzea ahalbidetuko duen zaharberritze-lan jasagarria eskatzen du.

*Euskal Autonomia Erkidegoko lurzorua kutsa dezaketen jarduerak dituzten lekuen inbentarioan*⁷⁹, neurri txiki eta ertaineko 8195 lursailetan zenbatetsi dira bai historian zehar industria-jardueraren bat jaso izan dutelako, bai baliabide hori kutsa dezakeen isurketaren bat jasotakoak izan daitezkeelako. Ikerketa egin ondoren arrisku onartezina dagoela frogatzen duten lursail guztien saneamenduak ekiteko, ondo planifikatutako estrategia bat beharko da, pixkanakako konponbidea ahalbidetzeko asmoz burutua. Lurzoruaren kutsadurarekin epe laburrean amaitu nahi izatea helburu bat da, eta horri uko egin diote lurzorua babesteko politiken abangoardian dauden herrialde guztiek. Izan ere, arazoaren tamaina dela eta ezinezkoa da epeak laburrak izatea. Horregatik, irizpide batzuk

There is no doubt that in a territory like ours, where the scarcity of land makes its reuse mandatory, ruins and old industrial sites constitute a high-value opportunity for development and expansion. However, whether in the short or long term, the reuse of soils must be carried out in a safe manner both for human health and for the functioning of ecosystems.

1.2 TECHNIQUES FOR THE DETERMINATION OF HEAVY METALS IN SOILS.

The most common methods used today for the determination of heavy metals in environmental samples involve among others, electrochemical techniques, neutron activation or highly sensitive spectroscopic techniques. Some examples of these last are the atomic absorption, both flame (Flame Atomic Absorption Spectrometry, FAAS) or graphite chamber (Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry, GFAAS) and Inductively Coupled Plasma together with optical emission spectroscopy (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy, ICP-OES) and/or mass (Inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)⁸⁰.

jarraitzea erabaki dute, zein ordenatan egingo duten zehazteko.

Zalantzarik gabe, Euskal Autonomia Erkidegoa bezalako lurralde batean, non lurzoruaren urritasunak berrerabilpena behartzen duen, aurriak eta antzinako orube industrialak balio handiko garapen-aukera dira. Hala ere, aukera horrek ez du estali behar lurzoruak epe laburrera eta luzera modu seguruan merkaturatzeko beharra, bai pertsonen osasunerako, bai ekosistemen funtzionamendurako.

1.2 LURZORUETAN METAL ASTUNAK ZEHAZTEKO TEKNIKAK.

Gaur egun, ingurumen-laginetan metal astunak zehazteko erabiltzen diren metodo ohikoenak, teknika elektrokimikoak, neutroien aktibazioak edo oso sentikorrek diren teknika espektroskopikoak dira, besteak beste. Azken horien adibide batzuk dira xurgapen atomikoa, bai sugar bidezkoa (*Flame Atomic Absorption Spectrometry, FAAS* ingelesezko laburduragatik ezaguna), bai grafito-ganberakoa (*Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry, GFAAS*) eta induktiboki akoplaturiko plasma iturridun masa-espektrometroa (*Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, ICP-MS*) eta/edo induktiboki akoplaturiko plasma iturridun emisio-optikoko espektroskopia (*Inductively coupled plasma optical emission spectroscopy ICP-OES*)⁸⁰.

The main drawback of these techniques is the necessary pre-treatment of the sample. The use of a microwave oven for the digestion of the samples (with open or closed pressurization systems), allows a considerable reduction in the total analysis time and the risk of sample contamination⁸¹.

Considering the matrix of most environmental samples, a total digestion should include hydrofluoric acid to completely liberate the trace elements included in the aluminosilicate phase⁸². However, due to its danger it is not always recommended, and the alternative to total extraction would be acid digestion. One of the most widely used acid digestion methods, in reflux and with microwave-assisted techniques^{83, 84}, is cited in the ISO 11466 method⁸⁵. This uses aqua regia as a leaching agent, leading to a greater solubilization of metals in acid⁸⁴ with recoveries from 89% to 110% for some metals in soils and sediments⁸³. On the other hand, since the US Environmental Protection Agency (EPA) recommended the use of microwave-assisted methods with nitric acid, it has been shown to be strong enough to solubilize metals in soils with organic matter content above 38%⁸⁶.

Other techniques for the study of soil samples are infrared spectroscopy with Fourier transformer, (allows studying bacterial populations, organic contaminants, etc. present in the ground), X-ray powder diffraction (for quantitative mineralogical analysis) and EXAFS spectroscopy (Extended X-ray Absorption Fine

Teknika horien eragozpen nagusia laginaren aurretratamendua da. Laginak digeritzeko mikrouhin-labe bat erabiltzeak (presurizazio-sistema itxiekin edo irekiekin), analisisen guztizko denbora eta laginaren kutsadura-arriskua nabarmen murriztea ahalbidetzen du⁸¹.

Ingurumen-lagin gehienen matrizea kontuan hartuta, erabateko digestioak azido fluorhidrikoa barne hartu beharko luke aluminosilikato-fasean sartutako oligoelementuak erabat askatzeko⁸². Hala ere, bere arriskua dela eta, ez da beti gomendatzen, eta erabateko erauzketaren alternatiba digestio azidoa litzateke. Errefluxuan eta mikrouhin bidez^{83, 84} lagundutako teknikekin gehien erabiltzen den digestio azidoko metodoetako bat ISO 11466 metodoan⁸⁵ aipatzen da. Metodo horrek aqua regia erabiltzen du lixibiazio-agente gisa. Erregio-ura erabiltzeak metal azidoen disolbatze handiagoa⁸⁴ eragiten du, lurzoruetako eta sedimentuetako zenbait metalentzako % 89tik % 110era bitarteko berreskurapenekin⁸³. Bestalde, AEBko Ingurumena Babesteko Agentziak (*Environmental Protection Agency, EPA* ingelesezko laburduraz ezaguna) azido nitrikoa duten mikrouhinen bidez lagundutako metodoak erabiltzea gomendatu zuen. Izan ere, % 38tik gorako materia organikoa duten lurzoruetan metalak disolbatzeko bezain indartsua dela frogatu da⁸⁶.

Bibliografian aurkitzen diren lagin edafikoak aztertzeko erabiltzen diren beste teknika batzuk honako hauek dira: Fourier-en transformatua duen espektroskopia infragorria, lurzorian dauden bakterio-populazioak, kutsatzaile organikoak eta abar aztertzeko aukera ematen duena; analisi mineralogiko kuantitatiborako hautsen

Structure, a microspectroscopic technique for the characterization of metal clusters)⁸⁷.

Soils pollution generally imply the affectation of large areas of land and a huge analytical work. In recent years, however, *in situ* monitoring techniques such as portable X-ray fluorescence (XRF) or ultramobile Raman spectroscopy have been a good alternative. These techniques, which do not require sample transfer, are cheaper, and more environmentally friendly since they do not generate further pollutants derived from the process itself⁸⁷.

Among the most applied non-destructive techniques for molecular determination are Raman spectroscopy and Scanning Electron Microscopy (SEM), while elemental determination tends to be done by XRF spectroscopy⁸⁷⁻⁸⁸.

difrakziozko X izpiak; eta EXAFS espektroskopia edo X izpiak xurgatzeko egitura film hedatuaren espektroskopia (ingelesez *Extended X-ray Absorption Fine Structure, EXAFS*), konplexuen ezaugarriak bereizteko teknika mikroespektroskopikoa⁸⁷.

Metal astunen bidezko kutsadurak lur-eremu handiak kaltetzen dituen bere azterketak lan handia egitea dakar. Azken urteotan, ordea, *in situ*ko monitorizazio-teknika ez-suntsikorrek aukeratu ona izan dira. Horien adibide dira X izpien fluoreszentzia (ingelesezko *X-ray fluorescence, XRF*) eramangarria edo RAMAN espektroskopia ultra mugikorra. Teknika horiek ez dute lagin transferentziarik behar (zelaitik laborategira), merkeagoak dira eta ingurumena gehiago errespetatzen dute ez baitute prozesutik eratorritako kutsatzaile gehiago sortzen⁸⁷.

Determinazio molekularreko gehien erabiltzen diren teknika ez-suntsitzaile artean daude Raman espektroskopia eta ekorketazko elektroimikroskopia elektronikoa (ingelesezko *Scanning Electron Microscopy, SEM*) daude. Determinazio elementalerako, berriz, XRF espektroskopia erabiltzen da^{87,88}.

REFERENCES / ERREFERENTZIAK

- (1) Escudero, A. *Minería e industrialización de Bizkaia*. Ed. Barcelona. 1998, 360 pp.
- (2) Díaz Ramos, J.M. *Zona minera de las encartaciones*. Ed. Museo de la Minería del País Vasco, Bilbao, España. 2003, 95 pp.
- (3) Egea, P.M^a. *La propiedad minera en el País Vasco a finales del siglo XIX*. Ed. Bruno. 1990, 2, 303-318.
- (4) Sociedad Pública de Gestión Ambiental (IHOBE). *Estado del Medio Ambiente en la Comunidad Autónoma del País Vasco*. Ed. IHOBE S.A - Gobierno Vasco, País Vasco, España. 1998, 734 pp.
- (5) Eur-lex. Directiva 2006/21/CE, de 15 de marzo de 2006, del Parlamento Europeo y del Consejo de 15 de marzo de 2006 sobre la gestión de los residuos de dichas actividades, por lo que se modificó la Directiva 2004/35/CE del Parlamento Europeo, del Consejo y de la Comisión, de 21 de abril de 2004. Homepage: www.ingurumena.net
- (6) Ente Vasco de Energía (EVE) Portal Geo-Minero Departamento de Recursos Geológicos y Mineros. Servicio geológico y minero de Euskadi. Dpto de desarrollo económico, sostenibilidad y medio ambiente. Homepage: <http://geominero.eve.eus>
- (7) Epelde, L.; Hernández-Allica, J.; Becerril, J.M.; Blanco, F. and Garbisu, C. *J. Sci. Total Environ*. 2008, 401, 21-28.
- (8) Standing, D. and Killham, K. *Modern Soil Bio.*, 2007, 2, 1-22.
- (9) Bell, S.G. and Todd, G.A. *The R. Soc. Chem*. 1996, 109-122.
- (10) Fujii, T. *Nippon Dojo Hiriyogaku Zasshi*. 2006, 77 (1), 115-118.
- (11) Dmènech, X. and Peral, J. (2006). *Química Ambiental de sistemas terrestres*. Ed. Reverté, Barcelona, España. 2006, 339 pp.
- (12) Parra, J.G. *Anales de la R. Ac. Nal de Farma*. 2007, 73 (2), 419-439.
- (13) Loewe, B. *Math. und Natur. Unter*. 1992, 45 (5), 286-298.
- (14) Plant, J.; Smith, B.; Smith, D. and Williams, L. *J. Geol. Soc. London*. 2000, 157, 837-849.
- (15) Gillet, S. and Ponge, J.F. *Eur. J. Soil Sci.* 2002, 53 (4), 529-539.
- (16) Santos, F.S.; Hernández-Allica, J.; Becerril, J.M.; Amaral-Sobrinho, N.; Mazur, N. and Garbisu, C. *J Sea Res*. 2006, 56(1), 45-52.
- (17) Abrahams, P. *5th International Conference on the Biogeochemistry of Trace Elements*. 1999, 846-847.
- (18) Abrahams, P.W. *Trop. Med. Int. Health*. 1997, 2, 617-623.
- (19) Steck, D.J.; Field, R.W. and Lynch, C.F. *Environ Health Perspect*. 1999, 107, 123-127.
- (20) Asensio, V.; Kille, P.; Morgan, A.J.; Soto, M. and Marigomez, I. *Eur. J. Soil Biol*. 2007, 43, S233-S238.
- (21) Bartolomé, L.; Deusto, M.; Etxebarria, N.; Navarro, P.; Usobiaga, A. and Zuloaga, O. *J. Chromat. A*. 2007, 1157, 369-375.
- (22) Yongheng, Z.; Lijie, P.; Chunyu, Z. and Zongying, W. *Tur. Tong*. 2006, 37 (2), 373-377.
- (23) Soto, M.; Quincoces, I.; Lekube, X. and Marigomez, I. (1998). *Aqua. Toxic*. 1998, 123-140.
- (24) Xian-bin, S.; Hong-Yu, L.; Yu-Cheng, L. and Xiao-Ping, Z. *J. App. Ecol*. 2007, 18 (9), 2080-2084.
- (25) Puszkas, T. *Bull. de l'Acad. Polon. des Scie., Ser. Sci. Bio*. 1979, 27 (6), 481-485.
- (26) Hoostal, M.J.; Bidart-Bouzat, M.G. and Bouzat, J.L. *FEMS, Microbio. Ecol*. 2008, 65, 156-168.
- (27) Beresford, N.A.; Wright, S.M.; Barnett, C.L.; Wood, M.D.; Gaschak, S. and Arkhipov, A. *Rad Environ. Biophys*. 2005, 44 (3), 161-168.
- (28) Alkorta, I.; Hernández-Allica, J.; Becerril, J.M.; Amezaga, I. and Garbisu, C. *Rev. in Environ. Sci. Bio/Tech*. 2004, 3(1), 71-90.
- (29) Aswathanarayana, U. *Soil Resources and the Environment*. Ed. Enfield, London, UK. 1999, 248 pp.
- (30) Baird, C. *Química Ambiental*. Ed. Reverté, Barcelona, España. 1998, 622 pp.
- (31) BOE-A-1998-9478. *Ley 10/1998, de 21 de abril, de Residuos*. Ed. BOE, España. 1998. Homepage: www.boe.es
- (32) Lasagabaster, I.; García, A. and Lazkano, I. *IeZ: Ingurugiroa eta zuzenbidea* (5). Ed. Artes gráficas Mungia, España. 2004, 232 pp.
- (33) BOE-A-2005-895. *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*. Ed. BOE, España. 2005. Homepage: www.boe.es
- (34) Castrilli, J.F. *Contaminated and Operating Mines in Canada. The National Orphaned/Abandoned Mines (Initiative Jurisdictional Legislative Review)*. 2007, 6 (2), 109-141.

- (35) Smith, D.A. *Mining America: The industry and the Environment, 1800-1980*. Ed. University of Colorado Press, Niwot, Colorado, USA. 1993, 210 pp.
- (36) Adriano, D.C. *Trace Elements in the Terrestrial Environments. Biogeochemistry, Bioavailability and Risks of Metals*. 2nd edition. Ed. Springer-Verlag. New York, USA. 2001, 867 pp.
- (37) Zhai, M.; Kampunzu, H.A.B., Modisi, M.P. and Totolo, O. *Environ. Geo*. 2003, 45, 171-180.
- (38) Dudka, S. and Domy, C.A. *Environ. Qual. J.* 1997, 26, 590-602.
- (39) Vega, F.A.; Covelo, E.F.; Andrade, M.L. and Marcet, P. *Anal. Chim.* 2004, 524, 141-150.
- (40) Rieuwerts, J.S.; Farago, M.E.; Cikrt, M. and Bencko, V. *Water, Air, Soil Poll.* 2000, 122, 203-229.
- (41) Navarro, P. *Metodología para el análisis y validación de PAHs y metales en sedimentos y biota*. Ph.D. Thesis. Ed. University of the Basque Country, UPV/EHU, España. 2008.
- (42) Vega, F.A.; Covelo, E.F. and Andrade, M.L. *J. Of Coll. And Interf. Sci.* 2006, 582-592.
- (43) Saratxaga, A. *Carranza: estudio histórico-artístico*. Ed. Flash Composition, Bilbao, España. 1998, 672 pp.
- (44) Hüttl, R.F. and Bradshaw, A.D. *Ecol. Eng.* 2001, 17, 339-340.
- (45) Walker, L.R. and Willig, M.R. *Ecosyst world*. 1999, 16, 1-16.
- (46) Hüttl, R.F. and Weber, E. *Naturwissen*. 2001, 88, 322-329.
- (47) Nriagu, J.O. and Pacyna, J.M. *Nature*. 1998, 333, 134-139.
- (48) Wang, Y. *Environ. Monit. And Assess.* 2004, 90, 161-169.
- (49) Bendfeldt, E.S.; Burger, J.A. and Daniels W.L. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 2001, 65, 1736-1744.
- (50) Schaaf, W. *Cott. Und Schrif. Zu Bodens. Und Ekult.* 2004, 24, 1-163.
- (51) Kempton, H. and Atkins, D. *Proceedings from the 5th International Conference of Acid Rock Drainage ICARD 2000*. 2000, 1299-1308.
- (52) Zheng, N.; Wang, Q. and Zheng, D. *J. Sci. Tot. Environ.* 2007, 383, 81-89.
- (53) Razo, I.; Carrizales, L.; Castro, J.; Díaz-Barriga, F. and Monroy, M. *Water, Air, Soil Pollut.* 2004, 152, 129-152.
- (54) Avino, P.; Capannesi, G. And Rosada, A. *Microchem J.* 2008, 88, 97-106.
- (55) Muezzinoglu, A. and Cizmecioglu, S.C. *Atmos. Res.* 2005, 81, 1-16.
- (56) Blight, G.E. and Da Costa, F.A. *Tail. Mine Waste '01*. 2001, 189-196.
- (57) Caggiano, R.; D'Emilio, M.; Macchiato, M. and Ragosta, M. *Environ. Monit. Assess.* 2005, 102, 67-84.
- (58) Chaulya, S.K. *J. Environ. Monit.* 2004, 6, 134-142.
- (59) Pless- Mulloli, T.; King, A.; Howel, D.; Stone, I. and Merefieid, J. *Atmos. Environ.* 2000, 34, 3091-3101.
- (60) Grünewald, U. *Ecol. Eng.* 2001, 17, 143-152.
- (61) Fernández-Ortiz de Vallejuelo, S. *Diagnóstico, evolución y predicción de la concentración metálica en el estuario del río Nerbioi-Ibaizabal*. Ph.D. Thesis. Ed. University of the Basque Country, UPV/EHU, España. 2008.
- (62) Vardaki, C. and Kelepertsis, A. *Environ. Geochem. Health.* 1999, 21, 211-226.
- (63) World Health Organization Europe. *Inorganic Lead. Environmental Health Criteria. Geneva (Suiza)*: Ed. WHO, Suiza. 2005, 165 pp. Homepage: www.who.com
- (64) Van Oostdam, J.; Gilamn, A.; Dewailly, E.; Usher, P.; Wheatley, B.; Kuhnlein, H.; Neve, S.; Walker, J.; Tracy, B.; Feeley, M.; Jerome, V. and Kwavnick, B. *Sci. Tot. Environ.* 1999, 230, 1-82.
- (65) Zubero, M.B.; Auurekoetxe, J.J.; Ibarluzea, J.M.; Arenaza, M.J. Basterretxea, M.; Rodríguez, C. and Sáenz, J.R. *Rev. Esp. Salud Publ.* 2008, 82 (5), 4468-4474.
- (66) Lee, J.S.; Chon, H.T. and Kim, K.W. *Environ. Geochem. Health.* 2005, 27, 185-191.
- (67) Marchand, E.A. *Water Environ. Fed., Water Environ. Res.* 2002, 74, 1-27.
- (68) Meers, E.; Unamuno, V.; Vandegehuchte, M.; Vanbroekhoven, K.; Geebers, W.; Samson, R.; Vangronsveld, J.; Diels, L; Ruttens, A; Laing, G.D. and Tack, F. *Environ. Toxic. Chem.* 2004, 24, 499-509.
- (69) Brunori, C.; Cremisini, C.; D'Annibale, L.; Massanisso, P. and Pinto, V. *Anal. Bioanal. Chem.* 2005, 381, 1347-1354.
- (70) Mattigos, S.V. *Heavy Met. Environ. Int. Conf. 3.rd*. Ed. CEP Consult. Ltd., Edinburgh. 1981, 721-727.
- (71) *State of Environment at the end of the century, EEA, 1999*. Agencia Europea del Medio Ambiente. Homepage: <http://local.es.eea.europa.eu/>
- (72) *The European Environment, State and Outlook, 2005* Agencia Europea del Medio Ambiente. Homepage: <http://local.es.eea.europa.eu/>
- (73) Figueruelo, J.E. and Dávila, M.M. *Química física del ambiente y de los procesos medioambientales*. Edit.: Reverté, Barcelona España. 2004, 601 pp.
- (74) García, G. and De Olazábal, M. *Estudio de evaluación conjunta del Impacto Ambiental del document: Plan de*

- suelos contaminados del País Vasco, 2007-2012*. Ed. Gobierno Vasco, País Vasco, España. 2007, 149 pp.
- (75) *Ley 1/2005 de prevención y corrección de la contaminación del suelo*. Ed. BOPV, España. 2005. Homepage: www.legegunea.euskadi.eus
- (76) *Ley de 3/1998 de protección general del medio ambiente del País Vasco*. Ed. BOPV, España. 1998. Homepage: www.legegunea.euskadi.eus
- (77) BOE-A-1998-9478. Ley 10/1998 de residuos Ed. BOE, España. 1998. Homepage: www.boe.es
- (78) Eur-lex. Directiva 2006/21/CE, de 15 de marzo de 2006, del Parlamento Europeo y del Consejo de 15 de marzo de 2006 sobre la gestión de los residuos de dichas actividades, por lo que se modificó la Directiva 2004/35/CE del Parlamento Europeo, del Consejo y de la Comisión, de 21 de abril de 2004. (www.ingurumena.net). Ed. EU. 2006. Homepage: <https://eur-lex.europa.eu/>
- (79) *El Inventario de emplazamientos con actividades potencialmente contaminantes del suelo de la Comunidad Autónoma del País Vasco*. Ed. Gobierno Vasco, España. 2007. Homepage: www.euskadi.eus
- (80) Sastre, J.; Sauquillo, A.; Vidal, M. and Rauret, G. *Anal. Chim. Act.* 2002, 59-72.
- (81) Carrero, J.A. *Contaminación de metales en suelos afectados por el tráfico*. Master Thesis. Ed. University of the Basque Country, UPV/EHU, España. 2007.
- (82) McGrath, D. *Talanta*, 1998, 46. 439-448.
- (83) Bettinelli, M.; Beone, G.M.; Spezia, S. and Baffi, C. *Anal. Chim. Act.* 2000, 424, 289-296.
- (84) Kalbitz, K. and Wennrich, R. (1998). *Sci. Tot. Environ.* 1998,47, 219-238.
- (85) *Soil quality, extraction of Trace Elements Soluble in Aqua Regia, ISO 11466*. 1995. Homepage: www.iso.org
- (86) Mester, Z., Angelone, M.; Brunori, C.; Cremisini, C.; Muntau, H. and Morabito, R. *Anal. Chim. Act.* 1999, 395, 157-163.
- (87) Lanfranco, A.M.; Schofield, P.F.; Murphy, P.J.; Hodson, M.E.; Mosselmans, F.W. and Valsami-Jones, E. *Mineralog. Magaz.* 2003, 67(6), 1299-1316.
- (88) Birkefeld, A.; Schulin, R and Nowack, B. *Environ. Sci. Technol.* 2005, 39, 3302-3307.

Chapter 2 / 2. Kapituluua

AIMS and OBJECTIVES. /

IRADOKIZUNAK eta HELBURUAK.

"Phantasie ist wichtiger als Wissen, den Wissen ist begrenzt."

Albert Einstein (1879-1955).

The study of environmental samples poses a big analytical challenge when they are dynamic, a fact this that entails changes in their physical and chemical properties. Many analytical techniques are subjected to matrix effects and therefore it is necessary to either eliminate them or to recalculate the results considering these effects. As explained in Chapter 1, the use of destructive techniques has been the most used when defining the metallic loads of polluted soils. Considering this and the instrumentation of the working group, a path that had to be explored was opened: the viability of an alternative study of polluted soils.

Although the IBeA research group of the UPV/EHU has several distinctive research fields, the environment analytical chemistry, notions and understanding of erosion processes that occur in natural environments affected by high chronic pollution is one of the historical ones with more than 35 years of success. In this wide research area new aspects can be considered depending on the characteristics of the site under study. Until now, the research team did not perform a dedicated research activity on abandoned mining sites, although some preliminary works were done around illegal dumping sites and forest tracks filled with slags coming from the steel manufacturing processes.

Without the basis of prior knowledge in how to conduct systematic research on abandoned mining sites, three main objectives of the present research were fixed as:

- ✓ *To study the soil contamination caused by metal leaching (metals and metalloids) from*

Ingurumen-laginen azterketak erronka analitiko handia planteatzen du lagin horiek dinamikoak direnean, propietate fisiko eta kimikoetan aldaketak eragiten baitituzte. Teknika analitiko askok matrize-efektuen mende daude eta, beraz, beharrezkoa da horiek ezabatzea edo emaitzak birkalkulatzeko efektu horiek kontuan hartuta. 1. Kapituluaz azaltzen den bezala, gehienetan teknika suntsitzaileak erabiltzen dira kutsatutako lurzoruen karga metalikoak zehazteko. Hori eta lantaldearen instrumentazioa kontuan hartuta, aztertu beharreko bide bat ireki zen: kutsatutako lurzoruen azterketa alternatibo baten bideragarritasuna aztertzea. Hots, metodologia analitiko posible berri bat aurkitzea.

UPV/EHUko IBeA ikerketa-taldeak hainbat ikerketa-eremu bereizgarri dituen arren, kutsadura kroniko handia duten ingurune naturaletan gertatzen diren higadura-prozesuen nozioei eta ulermenari aplikatutako ingurumenaren kimika analitikoa 35 urte baino gehiagoko arrakasta izan duen historikoetako bat da. Ikerketa-eremu zabal honetan, aztertzen den lekuaren ezaugarrien araberrako alderdi berriak azter daitezke. Aurretiazko lan batzuk lege kanpoko zabortegeien eta altzairua fabrikatzeko prozesuetatik zetozen sarrez betetako baso-pisten inguruan egin baziren ere, orain arte, ikerketa-taldeak ez du bertan behera utzitako meatze-kokalekuei buruzko ikerketa-lanik egin.

Bertan behera utzitako meatokietan ikerketa sistematikoa nola egin alde aurretik jakiteko oinarririk gabe, ikerketa honetarako hiru helburu nagusi finkatu ziren:

- ✓ *Abandonatutako meategi abandonatu batetik eratorritako lixibiazio metalikoak (metalak eta*

an abandoned mine site: geochemical behaviour as an element of risk assessment (environmental and human health).

- ✓ *To characterize and diagnose the geochemical mobility of hazardous metals and metalloids across the environmental compartments that constitute the abandoned mine.*
- ✓ *To propose new analytical approaches to be considered in modern environmental soil chemistry.*

The specific objectives set to achieve the overall objectives presented in this Ph.D. work were:

- To gain experience on new tests and new methodological and technological approaches (I+D+i activities) for the risk characterization and diagnosis of soil health and risk.
- To identify the origin and routes of entry of contaminants in the ecosystem studying the distribution of the pollutants and their mobility patterns:
 - To define hotspots, extension, and possible presence of secondary sources (diffuse pollution).
 - To learn the spatiotemporal variation of pollutants.
- To search for alternative green and sensitive characterization methods. Develop and validate the applicability of most appropriate tools for advanced assessment of the impact of pollution on soil health:
 - To assess the feasibility of using portable

*metaloideak) eragindako lurzorua-
ren kutsaduraren azterketa: portaera geokimikoa
arriskuak ebaluatzeko elementu gisa
(ingurumena eta giza osasuna) erabiltzea.*

- ✓ *Metal eta metaloide arriskutsuen mugikortasun geokimikoa ezaugarritzea eta diagnostikatzea, abandonatutako meategia osatzen duten ingurumen-konpartimentuen bidez.*
- ✓ *Lurzorua-
ren ingurumen-kimika modernoan kontuan hartu beharreko ikuspegi analitiko berriak proposatzea.*

Doktorego-lan honetan aurkeztutako helburu orokorrak lortzeko ezarritako helburu espezifikoak, aldiz, honako hauek izan ziren:

- Proba berriei eta ikuspegi metodologiko eta teknologiko berriei (I+G+b jarduerak) buruzko esperientzia hartzea, arriskua ezaugarritzeko eta lurzorua-
ren osasuna eta arriskua diagnostikatzeko.
- Ekosisteman dauden kutsatzaileen jatorria eta sarrera-bideak identifikatzea, kutsatzaileen banaketa- eta mugikortasun- ereduak aztertuz:
 - Puntu beroak, hedadura eta bigarren mailako iturrien balizko presentzia definitzea (kutsadura lausoa edo bigarren mailako kutsadura).
 - Kutsatzaileen espazio-denborazko aldakuntza ezagutzea.
- Karakterizazio-metodo alternatibo berdeak eta sentikorrek bilatzea. Kutsadurak lurzorua-
ren osasunean duen eraginaren ebaluazio aurreraturako tresna egokien aplikagarritasuna garatzea eta baliozkotzea:
 - Metalak maila elementalean eta maila

equipment for *in situ* characterization of metals at the elemental and molecular levels.

- To settle a methodology for the characterization and diagnosis of primary minerals (original materials) and secondary minerals (weathering products) combining elemental (XRF, Micro-Spectroscopy of X-ray fluorescence) and molecular (Raman spectroscopy) spectroscopic techniques.
 - To analyse the chemical stability of the metallic minerals developing chemometric models that support the natural weathering processes implied in the geochemical mobility of the pollutants.
 - To implement hyphenated techniques in the comprehension of the environmental pollution.
 - To appraise the potential risk derived from the mining activity:
 - To check out the environmental status of the different compartments (soil, water, and air) and the risks derived thereof.
 - To identify the areas of improvement needed over the current methodology of environmental risk assessment in case it is of interest to the appropriate authority.
- molekularrean *in situ* karakterizatzekeo ekipa eramangarrien erabileraren bideragarritasuna ebaluatzea.
- Mineral primarioak (jatorrizko materialak) eta sekundarioak (meteorizazio-produktuak) ezaugarritzeko eta diagnostikatzekeo metodologia ezartzea, teknika espektroskopiko elementalak (adib. X izpien fluoreszentiako mikroespektroskopia, ingelesezko *Micro-Spectroscopy of X-ray fluorescence*, μ -ED-XRF) eta molekularrak (Raman espektroskopia) konbinatuz.
 - Mineral metalikoen egonkortasun kimikoa aztertzea, kutsatzaileen mugikortasun geokimikoan inplikaturako meteorizazio-prozesu naturalei lagunduko dieten eredu kimimetrikoak garatuz.
 - Ingurumen-kutsadura ulertzeko lagungarri izan daitezkeen teknika konbinatuak ezartzea.
- Meatzaritza-jardueraren ondoriozko arrisku potentziala neurtzeko:
 - Ingurumen-konpartimentu ezberdinen (lurzorua, ura eta airea) egoera eta horien ondoriozko arriskuak egiaztatzea.
 - Ingurumen-arriskuak ebaluatzekeo egungo metodologiari dagokionez, hobetu beharreko arloak identifikatzea, dagokion agintariari interesgarria izan dakiokelakoan.

Chapter 3 / 3. Kapituluua

STUDIED AREA and EXPERIMENTAL
PROCEDURE / AZTERTUTAKO EREMUA
eta PROZEDURA ESPERIMENTALA

"The most dangerous phrase in the language is: "We've always done it this way."

Rear Admiral Grace Hopper (1906-1992).

Site and soil characterization data and understanding of their variability are important components in developing the sampling plan for a particular hazardous waste site. These data impact many decisions in the integration of sampling plan elements (analytes of interest, sampling and analytical methods, remedial actions, and so on). For hazardous waste sites, where a primary objective is to determine the nature and extent of contamination, site and soil characterization may be strongly orientated toward health and safety factors. Data on environmental, ecological, climatic, physical, chemical, biological, etc. aspects, however, must be gathered not only to provide an overview of the site, but also to determine details as to its complexity and extent, and to adequately support further decisions. Consequently, it is important to consider information from all available sources in developing descriptions for a particular site and its soils. These include among others, site background review, actual sampling activities, and multidisciplinary information of different scientific branches (i.e., soil science, hydrogeology, geology, chemistry, statistics, geographic information systems).

3.1 MINING DISTRICT INVOLVED.

3.1.1 General site conditions of the studied mine.

The study area is in the Valley of the *Karrantza* River. Fit in a mountainous zone of crests of albiensis carbonates, differences in altitude range

Kokalekuaren eta lurzoruaen karakterizazio-datuak eta horien aldakortasunaren ulermena osagai garrantzitsuak dira hondakin arriskutsuen kokaleku jakin baterako laginketa-planaren garapenean. Datu horiek eragina dute laginketa-planeko elementuen integrazioari buruzko erabaki askotan (intereseko analisiak, laginketa- eta analisi-metodoak, neurri zuzentzaileak, etab.). Hondakin arriskutsuen kokalekuen helburu nagusia kutsaduraren izaera eta hedadura zehaztea denean, kokalekuaren eta lurzoruaen karakterizazioa osasun- eta segurtasun-faktoreetara irmo bideratuta egon daiteke. Hala ere, ingurumenarekin, ekologiarekin, klimarekin, fisikarekin, kimikarekin, biologiarekin eta abarrekin lotutako alderdiei buruzko datuak bildu behar dira, ez bakarrik lekuaren ikuspegi orokorra emateko, baita haren konplexutasunari eta hedadurari buruzko xehetasunak zehazteko eta ondorengo erabakiak behar bezala bermatzeko ere. Beraz, garrantzitsua da leku jakin baterako eta bertako lurzoruetarako deskribapenak egitean eskuragarri dauden iturri guztietatik datorren informazioa kontuan hartzea. Horien artean daude, besteak beste, lekuaren aurrekarien berrikuspena, benetako laginketa-jarduerak erabiltzea eta hainbat zientzia-adarren diziplina anitzeko informazioa aintzat edukitzea (hau da, edafologia, hidrogeologia, geologia, kimika, estatistika, informazio geografikoko sistemak).

3.1 AZTERTUTAKO MEATZE-EREMUA.

3.1.1 Meategiaren kokalekuaren baldintza orokorrak.

Ikerketa-eremua *Karrantza* ibaiaren haranean dago. Albienseko karbonatoen gailurrez osatutako eremu menditsu batean sartuta, altuera-aldeak

from 140 m of *Ambasaguas* to 720-823 m of *El Mazo, Moro* and *Carlita* peaks. *Karrantza's Valley* (Biscay, Basque Country, northern Spain) is the municipality placed in the western sector of Biscay (Figure 3.1) that is famous for its important human, natural and mineralogical heritage. Figure 3.2 includes the most outstanding examples ¹:

- a. The proximity to the genesis and characterization of a karstic system that has an immense sinkhole (*Carlita*) and a visitable cave that presents helictic speleothems (*Pozalagua*).
- b. The exhibition of the lifestyle of ancient man in the interpretation centre of the Paleolithic (*Kobenkoba* in *Cueva de Los Judíos*).
- c. The dolomitization phenomena in the carbonate formations of the lower Cretacic (*Ranero's* dolomites).
- d. The abandoned mine of Zn-Pb-F opened to the public with an educational and touristic character (*Mina Ángela*).

Ambasaguaseko 140 m-tik *El Mazo, Moro* eta *Carlita* mendietako 720-823 m-ra bitartekoak dira. *Karrantzako Harana* (Bizkaia, Euskal Herria, Espainiako iparraldea) Bizkaiko mendebaldeko sektorean dagoen udalerrria da (3.1 Irudia) eta bere giza ondare, eta ondare natural eta mineralogiko garrantzitsuagatik ezaguna da. 3.2 Irudian adibide nabarmenenak ageri dira ¹:

- a. Sistema karstiko baten sorreratik eta ezaugarrietatik hurbil dago. Sistema horrek sarbegi handi bat (*Karlista*) eta espeleotema helizitikoak dituen haitzulo bisitagarri bat (*Pozalagua*) ditu.
- b. Antzinako gizakiaren bizimoduaren erakusketa Paleolitoko interpretazio zentroan (*Kobenkoba* *Juduen leizean*).
- c. Dolomitizazio-fenomenoak Behe Kretazeoko eraketa karbonatatueta (*Ranero*ko dolomiak).
- d. Izaera hezitzaile eta turistikoa duen abandonatutako Zn-Pb-F meategia (*Angela* meategia).

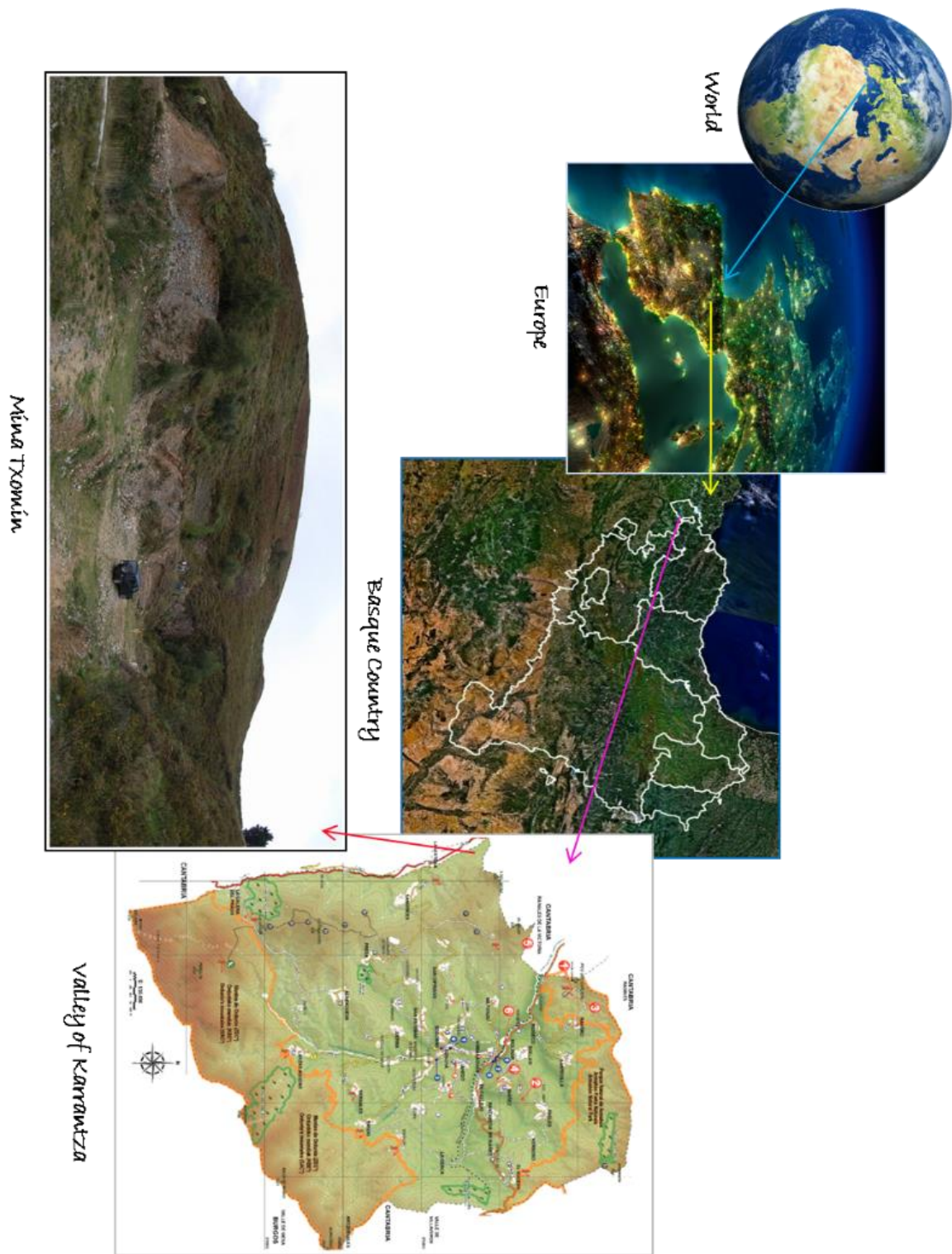


Figure 3.1 Localization and panoramic photo of *Mina Txomin* / 3.1 Irudia *Mina Txomin*en kokapena eta argazki panoramikoa.



Figure 3.2 Natural heritage of the Karrantza's Valley. (a) Pozalagua, (b) Cueva de Los Judios, (c) Ranero's Peak, and (d) Mina Ángela ¹. / **3.2 Irudia** Karrantzako haraneko ondare naturala. (a) Pozalagua, (b) Juduen kobazuloa, (c) Raneroko gailurra eta (d) Angela meategia ¹.

a. Mining history.

While the mining activity of the 11th century included among others the exploitation of *Matienzo* mines and *Ranero* dolomites, today only remains active the gravel quarry of *La Cadena*. Many were the mines active years ago in the *Valley of Karrantza* and in almost all lead was the extracted metal (Figure 3.3) ²⁻⁴.

The mine that will be analysed in the present research is known as *Mina Txomin* and it is included in the mining complex of *Coto Txomin* located at the southern slope of *Moro* Mountain. It is situated near the village of *Lanestosa*, which is the last town of Biscay that borders with Cantabria and Burgos in the northwest and southwest, respectively. The mine is reached after crossing the village of *Lanestosa*, following the road up to the neighbourhood of *Sangrices*. Between the kilometric points 64 and 65 is a closed curve to the left known as "*Curva Real*" where a concrete track rises to the foothills of *Peña Colorada*. After approximately 2 km, the forest trail that turns to the left should be taken. This will take the visitors to the mine mouth (Figures 3.1 and 3.4).

a. Meatzaritzaren historia.

XI. mendeko meatzaritzan, besteak beste, Matienzoko meategiak eta Raneroko dolomiak ustiatzen ziren; gaur egun, berriz, *La Cadena*ko hartxintzar-harrobia baino ez dago aktibo. Duela urte batzuk asko ziren Karrantzako haraneko meatzate aktiboak, eta ia guztietan beruna zen erauzitako metala (3.3 Irudia) ²⁻⁴.

Aurrez ezarritako ikerketan aztertuko den meatzate *Mina Txomin* izenez ezagutzen da, eta *Moro* mendiaren hegoaldeko hegalean dagoen *Coto Txomin* meatzate-gunean dago. Lanestosa herritik gertu dago, eta hurrenez hurren, ipar-mendebaldean eta hego-mendebaldean Kantabriarekin eta Burgosekin muga egiten duen Bizkaiko azken herria da. Lanestosa herria zeharkatu ondoren iristen da meategira, *Sangrices* auzoraino doan bidari jarraituz. 64. eta 65. puntu kilometrikoen artean, bihurtu itxi bat dago ezkerretara, "*Curva Real*" izenez ezagutzen dena. Bertan, hormigoizko pista bat igotzen da *Peña Colorada*ren inguruetara. Gutxi gorabehera 2 km egin ondoren, ezkerreko biratzen duen baso-pista hartu behar da. Horrek meatzate-ahoraino

eramango ditu bisitariak (3.1 eta 3.4 Irudiak).

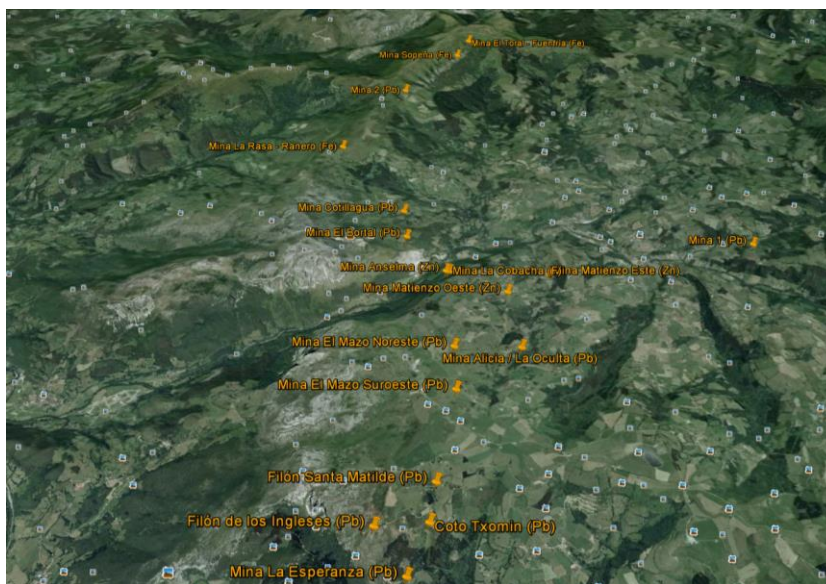


Figure 3.3 Localization of the mines of the Karrantza's Valley. / 3.3 Irudia Karrantzako Haraneko meategien kokapena.

The mine had three entrances, being pitheads *Manuel* and *Cuco* the most frequently employed. The first is collapsed and the only viable access nowadays is the second one, which is the one cited when talking about the location⁵. This pithead is located at 400 m above sea level and its coordinates are:

- Datum ED 50 → 30T 0465112 4786388.
- Datum WGS 84 → 30T 0465010 4786178.

In the sixties of the 20th century *Mina Txomin* (*Mina Chomin* in Spanish), which was included in *Coto Txomin* or *Coto Chomin* (floor plan shown in Figure 3.5), belonged to the Society "*Minas de Encartaciones*" of Bilbao (Biscay). Industrial files show no collective information about the operating records. The BOE of 19th December 1962⁶ includes *Coto Txomin V* in the Mercantile Registry of Santander but *Coto Txomin* also appears in the one of the Basque Country. Such is the case that the BOE-B-2003-305089 of the Ministry of the Presidency, which shows the relationship of mining rights that are expired in full

Meategiak hiru sarrera bazituen ere, *Manuel* eta *Cuco* mehatze-ahoak ziren erabilienak. Lehenengoa kolapsatuta dago, eta gaur egun sarbide bideragarri bakarra bigarrena da, berau kokapenari buruz hitz egitean bibliografian aipatzen dena izanik⁵. Mehatze-aho hori itsas mailatik 400 metrora dago eta bere koordinatuak honako hauek dira:

- ED 50 datua → 30T 0465112 4786388.
- WGS 84 datua → 30T 0465010 4786178.

XX. mendeko hirurogeiko hamarkadan, Txomin Meatzea (gaztelaniaz *Mina Chomin*), Bilboko (Bizkaia) "*Minas de Encartaciones*" sozietatekoa zen eta *Coto Txomin*-en edo *Coto Chomin*-en (3.5 Irudian oinplanoa agertzen da) parte zen. Industria-artxiboez ez dute ustiapen-erregistroei buruzko informazio kolektiborik erakusten. 1962ko abenduaren 19ko EAOan *Coto Txomin V* a Santanderreko Merkataritza Erregistroan sartzen du, baina *Coto Txomin* Euskal Herriko EHAOean agertzen da baita⁶. Hori horrela, Lehendakaritza Ministerioaren 2003ko B 305089 EAOk, erabat iraungitako meatze-eskubideen zerranda jasotzen

gives double information of the extension of the exploitation of *Coto Txomin* complicating the knowledge of its real extension ⁷:

- i. C.E.; 12.221; *Coto Txomin*; Zn and Pb; 680.000 m²; Karrantza and Lanestosa; Biscay.
- ii. C.E.; 12.611; *Coto Txomin 6.o*; Pb and Zn; 3.620.000 m²; Karrantza and Lanestosa; Biscay.

duenak *Coto Txomin*en ustiapenaren hedaturari buruzko informazio bikoitza ematen du, haren benetako hedadura ezagutza zailduz ⁷:

- i. C.E.; 12.221; *Coto Txomin*; Zn eta Pb; 680.000 m²; Karrantza eta Lanestosa; Bizkaia.
- ii. C.E.; 12.611; *Coto Txomin 6.o*; Pb eta Zn; 3.620.000 m²; Karrantza eta Lanestosa; Bizkaia.



Figure 3.4 Localization of *Mina Txomin* ⁵. / 3.4 Irudia Txomin meatzearen kokapena ⁵.

The commercial archives and the archives of rare and historical manuscripts of Biscay and Basque Country consulted indicate that the extracted minerals were blenda (ZnS) and galena (PbS) to obtain Pb for commercial purposes. However, considering that blende, which name comes from the German "*blenden*" that means obfuscate because despite its resemblance to the galena it does not give Pb, the only source of Pb were galena minerals ^{4, 8}.

Before continuing with the description, some ideas should be clarified:

- i. Blende is scientifically known as sphalerite and thus this last will be the terminology employed from now on.
- ii. Although initially the Zn was not commercially

Kontstatutako Bizkaiko eta Euskal Herriko merkataritza-artxiboek eta eskasak diren eskuizkribu historikoek adierazten dutenaren arabera, helburu komertzialerako Pb lortzeko erazitako mineralak blenda (ZnS) eta galena (PbS) ziren. Hala ere, kontuan hartuta blenda (PbS) nahasi esan nahi duen "*blenden*" hitz alemaniarretik datorrela, Pb-ik ematen ez duen galenarekin (PbS) antz handia izan arren, Pb-ren iturri bakarra galena (PbS) mineralak ziren ^{4, 8}.

Deskribapenarekin jarraitu aurretik, komeni d ideia batzuk argitzea:

- i. Blenda (ZnS) zientifikoki esfalerita (ZnS) bezala ezagutzen da eta, beraz, hori izango da hemendik aurrera erabiliko den terminologia.
- ii. Hasieran Zn helburu komertzialekin ustiatzen

extracted, with the time it was.

iii. The bibliography also describes the presence of barite (BaSO_4) and fluorite (CaF_2) manifestations in *Coto Txomin*. In this area they appear within the Cretaceous levels, assembled in limestone reefs associated to sphalerite and galena⁹. Since barite and fluorite were not exploited, the mine will be identified along the manuscript as a Pb-Zn mine.

Velasco et al.¹⁰ described those ore deposits as of Mississippi Valley-Type deposits. The hypogenic deposit consists of calcite, dolomite, galena, pyrite, quartz, and sphalerite¹¹. Meanwhile, the supergene deposits are mainly constituted by carbonates, oxides, and sulphates of Ca, Fe, Mg, Pb, and Zn¹⁰. The vein was found by building ramps (auxiliary galleries) that departed from the main or general gallery. The underground exploitation was done by advancing a general crosscutting the veins from east to west, heading towards the reef⁹. In the deeper galleries the material removed was transported in wagons pushed by miners. Once in the main gallery, it was taken out on wood drawers by donkeys or miners. In later years the activity was focused on the extraction of Pb by open cast mining.

ez bazen ere, denborarekin hala izan zen.

iii. Bibliografiak baritaren (BaSO_4) eta fluoritaren (CaF_2) agerpenak ere deskribatzen ditu *Coto Txominen*. Ikertutako eremu horretan Kretazeoko mailen barruan agertzen dira, esfaleritarekin (ZnS) eta galenarekin (PbS) lotutako kareharrizko zainetan mihizatuta⁹. Barita (BaSO_4) eta fluorita (CaF_2) ez zirenez ustiatu, meatzea Pb-Zn meategi gisa identifikatuko da eskuizkribuan zehar.

Velasco eta kideek¹⁰ meatze-biltegi horiek Mississippiko haran-motako hobi gisa deskribatu zituzten. Meatoki hipogeniko hau kaltzita (CaCO_3), dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), galena (PbS), pirita (FeS_2), kuartzoa (SiO_2) eta esfalerita (ZnS) dira¹¹. Metaketa supergenikoak, aldiz, karbonatoz, oxidoz eta Ca, Fe, Mg, Pb eta Zn sulfatoz osatuta daude nagusiki¹⁰. Mineral-zaina, galeria nagusitik edo orokorretik abiatzen ziren arrapalak (galeria osagarriak) eraikiz aurkitu zen. Lurpeko ustiapena mineral-zainak ekialdetik mendebaldera gurutzatuz egin zen, uharria zegoen norabiderantz⁹. Galeria sakonenetan, ustiatutako materiala meatzariet bultzatutako bagonetetan garraiatzen bazen ere, behin galeria nagusira heltzean, astoek edo meatzariet garraiatutako zurezko kaxoietan kanporatzen zen. Ondorengo urteetan, aldiz, jarduera Pb erauztean zentratu zen, aire zabaleko meatzaritzaren bidez.

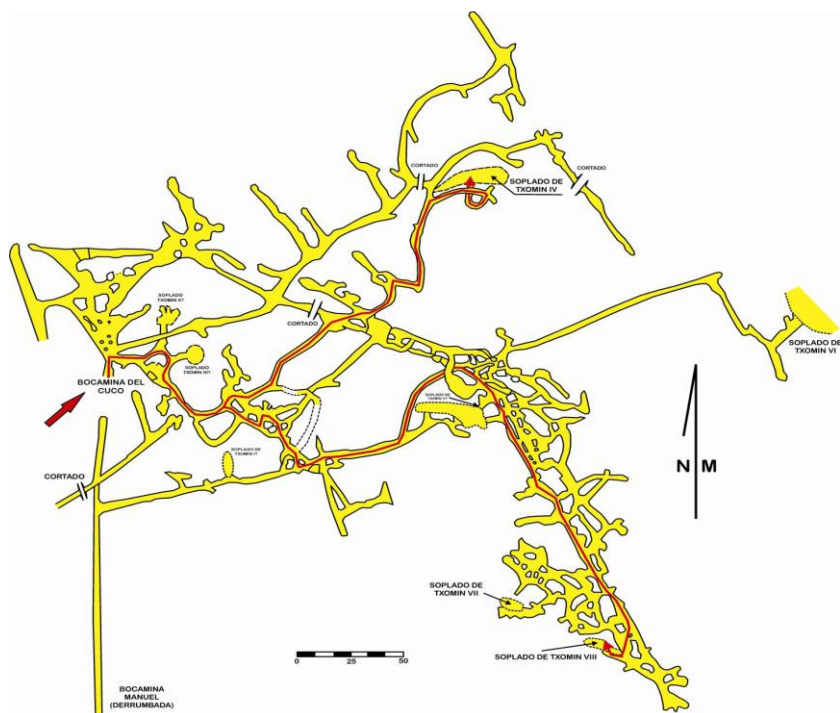


Figure 3.5 Floor plan of *Coto Txomin* ⁵. / 3.5 Irudia *Coto Txominen* oinplanoa ⁵.

Workers were only looking for sulphides excluding the rest of minerals that contained the desired metals, but at *Coto Txomin* an *in situ* resource of mixed oxide and sulphide was estimated to be 2.5 Mt at 8% Zn in both strata-bound and vein-type mineralization. Most of the non-sulphide material (smithsonite ($ZnCO_3$), hemimorphite ($Zn_4Si_2O_7(OH)_2 \cdot H_2O$), cerussite ($PbCO_3$)) is reported from the strata-bound zone ⁵.

However, the depth at which lies the groundwater level (see the Appendix) together with the low development grade of the galleries system suggests that the minerals extracted were not the primary sulphides of the hypogene but the supergene ones that are closest to the surface ¹⁰. This fact could lead to an overestimation of the mineral richness.

Apparently, the ore extraction was not profitable enough (even being a hypothesis, the reasons

Langileek sulfuroak baino ez zituzten bilatzen, nahi zituzten metalak zituzten gainerako mineralak alde batera utzita. *Coto Txominen in situ* egindako balioespen batek oxido eta sulfuro mistoen kopurua 2,5 Mt zela estimatu zuen, % 8ko Zn-arekin. Berau estratuei lotuta zein bena-motako mineralizazioan sakabanatuta aurkitzen zen. Sufre gabeko material gehiena (smithsonita ($ZnCO_3$), hemimorfita ($Zn_4Si_2O_7(OH)_2 \cdot H_2O$), zerusita ($PbCO_3$)) estratuei lotutako eremutik zetorrela adierazten da bibliografian ⁵.

Hala ere, maila freatikoaren sakonerak (ikus Eranskina) eta galeria-sistemaren garapen-maila baxuak iradokitzen dute erauzitako mineralak ez zirela sulfuro primario hipogenikoak, gainazaletik hurbilago dauden supergenikoak baizik¹⁰. Horrek aberastasun minerala gehiegi estimatzea ekar lezake.

Dirudienez, minerala ustiaketa ez zen behar bezain errentagarria (hipotesi bat izan arren, lehen

given above could be the cause), the miners found numerous problems, and the orography of the area with slopes between 30% and 50% did nothing but increasing the costs. Therefore, *Mina Txomin* was only exploited for few years during the 60's and 70's of the 20th century⁹.

A concentration plant of dense media with a capacity of 500 T·day⁻¹ was installed for the ore treatment of the mines of the *Valley of Karrantza*⁹. Although no written reference indicating that the minerals of *Mina Txomin* were treated at that plant could be found, the vestiges of an old mineral washing-pool are visible close to the mine entrance. Thus, it could be presumed that at least the first steps in the handling of the ore were made in *Coto Txomin*⁵. For all these reasons, the surrounding mining area includes open pits, piles of waste rock and burned surfaces, sedimentation dams, not vegetated zones, degraded parts affected by mining subsidence, and so on (see the Appendix for more information).

b. General features of interest: climatology and bioclimatology, hydrology, and vegetation among others.

The Basque climate regime is regulated by the set of shocks that annually affects this corner of the Iberian Peninsula. The specific geographic and topographic conditions of the territory, superimposed on the overall developments, result in a patchwork of local or regional climates (orographic areas). First it should be noted that we are in the vicinity of parallels 42 and 43 N along the coasts of Western Europe, which means that continuously - especially from autumn to spring -

azaldutako arrazoiak izan litezke arrazoiak), meatzariak arazo ugari aurkitu zituzten, eta % 30 eta % 50 arteko maldak zituen zonaldeko orografiak kostuak handitu besterik ez zituen egin. Horregatik guztiagatik, Txomin meatzea XX. mendeko 60ko eta 70eko hamarkadetako urte gutxi batzuetan besterik ez zen ustiatu⁹.

Karrantzako Haraneko meategietako minerala tratatzeko eguneko 500 T-ko edukiera zeukan materia trinkoak kontzentratzeko instalazio bat jarri zen⁹. Txomin meatzeko mineralak bertan tratatu zirela adierazten duen idatzizko erreferentziarik aurkitu ez den arren, minerala garbitzeko putzu zahar baten aztarnak ikusten daitezke meategiko sarreratik gertu. Beraz, pentsatzekoa da minerala maneiatzeko lehen urratsak *Coto Txominen* eman zirela⁵. Horregatik guztiagatik, inguruko meatze-eremuak honako hauek hartzen ditu barne: harrobi irekiak, haitz esteril mordoa eta erretako gainazalak, jalkitze-dikeak, landaretzarik gabeko eremuak, meatze-hondoratzeek kaltetutako zati degradatuak, etab. (informazio gehiago nahi izanez gero, ikus Eranskina).

b. Intereseko ezaugarri orokorrak: klimatologia eta bioklimatologia, hidrologia eta landaretza, besteak beste.

Euskal klima-erregimena urtero Iberiar Penintsulako txoko horri eragiten dioten asalduren multzoak arautzen du. Lurraldearen baldintza geografiko eta topografiko espezifikoek, bilakaera orokorrari gainjarriak, tokiko edo eskualdeko klimen mosaiko bat eragiten dute (orografia-eremuak). Lehenik eta behin, kontuan hartu behar da iparraldeko 42 eta 43 paraleloen inguruan gaudela Mendebaldeko Europako kostaldean zehar. Horrek esan nahi du etengabe, udazkenetik

the origin of prevailing winds is the NW Atlantic region and, therefore, they are wet winds. There is an endless succession of storms that together with their associated fronts, affects our territory with heavy rainfall.

The Basque Country is immersed in its central and northern lands in a rainy climate all year round. Such climate is classified as temperate.

For all these reasons, the study area belongs to the temperate Atlantic Region of the Iberian Peninsula, where the climate is temperate and wet, with no dry seasons or extreme seasonal changes. Mean annual rainfall in the gauging station of the water reservoir of *Cerroja* (located at 678 m over the sea level at 1.4 km from the study area) is about $15 \text{ l}\cdot\text{m}^{-2}$, but it can range from 11 to $18 \text{ l}\cdot\text{m}^{-2}$. Mean annual temperature, however, can vary from 6 to 16.4°C , with highest mean values in July-August (maximum of 29.5°C) and minimums in January-February (below 3.6°C)¹² The annual mean of the potential evapotranspiration, however, is commonly within 600-700 mm¹³. (The raw data of the most relevant climatologic parameters are exposed with more detail in Appendix).

The greater or lesser migratory capacity of the pollutants released by mining activity does not only depend on their own properties but also on a set of features such as the mentioned ones. Therefore, all will be considered in the forthcoming chapters.

udaberrira arte bereziki, haize nagusien jatorria ipar-mendebaldeko eskualde atlantikoa dela eta, beraz, haize hezeak direla. Aldi berean, ekaitz-segida amaigabe bat dago, eta horiei lotutako fronteekin batera, prezipitazio handiekin eragiten diote gure lurraldeari.

Euskal Herria bere erdialdeko eta iparraldeko lurretan klima euritsuana murgilduta dago urte osoan zehar. Klima hori epeltzat jotzen da.

Horregatik guztiagatik, aztergai dugun eremua Iberiar Penintsulako eskualde atlantiko epelean dago. Eskualde horretan klima epela eta hezea dago, urtaro lehorrik eta muturreko urtaro-aldaketarik gabea. *Cerroja* urtegiko (itsas mailatik 678 m-ra dago, aztertutako eremutik 1,4 km-ra) ur-emia neurtzeko estazioan urteko batez besteko prezipitazioa $15 \text{ l}\cdot\text{m}^{-2}$ ingurukoa da, baina $11 \text{ l}\cdot\text{m}^{-2}$ eta $18 \text{ l}\cdot\text{m}^{-2}$ artekoa izan daiteke. Urteko batezbesteko tenperatura, ordea, 6°C -tik eta $16,4^\circ\text{C}$ -ra alda daiteke. Batez besteko balio altuenak uztail-abuztuan ($29,5^\circ\text{C}$ -ko maximo) eta minimoak urtarril-otsailean ($3,6^\circ\text{C}$ -tik behera) ematen dira¹². Ebatotranspirazio potentzialari dagokionez, urteko batez bestekoa 600-700 mm tartean egon ohi da¹³. (Parametro klimatologiko garrantzitsuenen datu gordinak xehetasun handiagoz azaltzen dira Eranskinean).

Meatzaritza-jarduerak askatzen dituen kutsatzaileen migrazio-ahalmen handiagoa edo txikiagoa ez dago haien propietateen mende soilik, baizik eta aipatutakoen moduko ezaugarri batzuen mende ere bada. Horregatik guztiagatik, hurrengo kapituluetan dena aztertuko da.

3.2 EXPERIMENTAL WORK.

The techniques, programs, and internationally accepted standards/norms employed throughout the present research are enclosed out in each chapter. However, to avoid redundancies, the following lines contain the technical summary that has been used throughout this analytical study.

3.2.1 Samplings and procedures.

A critical step in obtaining accurate results of a contaminated area is to collect representative field samples. As an attempt to fully characterize the environmental state of the studied areas due to mobility and partitioning of metals, several sampling strategies have been followed for *in situ* vs. *ex situ* analyses, as well as the study of different matrixes: rocks, soils, waters, or biota.

The present work aims to study the overall state of the site. Thus, due to the variety of objectives subject to the various environmental compartments studied and in order not to lose the common thread, the relevant information to the samplings can be found in each chapter.

To avoid a cross contamination of the samples, the laboratory ware as well as the rest of the equipment that contact with samples were rigorously cleaned up. The glassware and plastic ware were washed with a detergent, thoroughly rinsed with Milli Ro quality water (Ellys Model, Millipore, Bedford, MA, USA). Afterwards, the laboratory ware was soaked into a clean dilute 10% HNO₃ bath for 24 h (Merck, Darmstadt, Germany) before rinsing the material with Milli Q (Model 185, Millipore, Bedford, MA, USA) quality

3.2 LAN ESPERIMENTALA.

Ikerlan honetan erabiltzen diren teknikak, programak eta nazioartean onartutako estandarrak/arauak kapitulu bakoitzean integratuta daude. Hala ere, errepikapenak saihesteko asmoz, hurrengo lerroetan azterketa analitiko honetan zehar erabili diren laburpen teknikoak jasotzen dira.

3.2.1 Laginketak eta prozedurak.

Kutsatutako eremu batetik emaitza zehatzak lortzeko funtsezko urrats bat landa-lagin adierazgarriak biltzea da. Metalen mugikortasunaren eta zatiketaren ondorioz kaltetua izan den aztertutako eremuen ingurumen-egoera erabat ezaugarritzeko ahaleginean, hainbat laginketa-estrategia jarraitu dira *in situ*ko zein *ex situ*ko analisiak matrize desberdinetan eginez: harriak, lurzoruak, urak edo biota.

Lan honek kokalekuaren egoera orokorra aztertzea du helburu. Horrela, aztertutako ingurumen-konpartimentuen mende dauden helburuak askotarikoak direnez, eta hari eroalea ez galtzeko, laginketei buruzko informazio garrantzitsua kapitulu bakoitzean aurki daiteke.

Laginen zeharkako kutsadura ekiditeko, laborategiko materiala eta laginekin kontaktuan egongo zen gainerako tresnak gogoz garbitu ziren. Beirazko eta plastikozko materiala detergentez garbitu ondoren Milli Ro kalitatezko urarekin (Ellys Model, Millipore, Bedford, MA, AEB) sakon garbitu ziren. Ondoren, % 10ean diluitutako HNO₃ (Merck, Darmstadt, Alemania) zuten bainu garbietan murgildu zen 24 orduz. Azkenik, materiala Milli Q (185 modelo, Millipore, Bedford, MA, AEB) kalitatezko ura ugarirekin garbitzen zen. Materiala

water. After drying the material in a laminar air flow hood, it was stored in clean sealed plastic bags until being use for sampling or analysis purposes.

In relation to the samples:

- **Stones and small rocks:** They were directly collected and individually stored in plastic bags. Once in the lab, they were air-dried on filter paper (Resma ALBET®, 72 g·m⁻²).
- **Efflorescences:** They were collected with scalpels, stored in bags, and, once in the laboratory, air-dried on filter paper (Resma ALBET®, 72 g·m⁻²).
- **Soil samples:**
 - *Topsoils:* The first centimetres of soil (10-15 cm) were collected with gardening shovels (cleaned between samples), stored in sterile bags and air-dried on filter paper (Resma ALBET®, 72 g·m⁻²). The dry soils were passed through a sieve tower (Endecotts Octagon Digital) with 2 sieves with mesh sizes of 2 and 0.25 mm, which together allowed the separation of small stones, roots, and grasses.
 - *Soil cores:* soil columns were collected with a stainless-steel cylinder auger (9 cm i.d x 100 cm, Cobra TT, ATLAS COPCO). The depth of the sampled cores depended on the nature of the soil at each point (i.e., presence of rocks) and varied between 30 cm and 80 cm. Once removed from the ground, the cores were sliced into sections of 10 cm and dried on filter-paper (Resma ALBET®, 72 g·m⁻²) at room temperature. The dried samples were divided in two

aire laminarreko fluxu-kanpai batean lehortu ondoren, plastikozko poltsa garbi eta zigilatuetan biltegitatu zen, laginketa edo analisirako erabili arte.

Laginen inguruan:

- **Harriak eta harri-puskak:** Zuzenean bildu eta banaka gorde ziren plastikozko poltsetan. Laborategian zeudela, airean lehortu ziren iragazki-paperetan (Resma ALBET®, 72 g·m⁻²-koak).
- **Effloresentziak:** Bisturiz bildu, poltsetan gorde eta, behin laborategian, airean lehortu ziren iragazki-paperetan (Resma ALBET®, 72 g·m⁻²-koak).
- **Lurzoruaren laginak:**
 - *Lurzoruaren goiko geruza:* Lehen lur-zentimetroak (10-15 cm) lorezaintzako palekin bildu ziren (lagin bilketen artean garbituta), poltsa esteriletan gorde ziren eta laborategian airera lehortu ziren iragazki-paperetan (Resma ALBET®, 72 g·m⁻²-koak). Lur lehorrak 2 eta 0,25 mm-ko 2 sare-bahe zituen bahetzeko dorre (Endecotts Octagon Digital) batetik igaro ziren. Konbinaketa horrek aztergai ziren laginetan zeuden harri txikiak, sustraiak eta belarrak bereizteko aukera eman zuten (interferentziak ezabatu).
 - *Lurzoru zutabeak:* Zoruko zutabeak altzairu herdoilgaitzezko sakonune zilindriko batekin jaso ziren (9 cm-ko b.d. x 100 cm-ko luzerakoa, Cobra TT, ATLAS COPCO). Lagindutako nukleoen sakonera lurzoruak puntu bakoitzean zuen izaeraren arabera zen (hau da, arroken presentziaren arabera) eta 30 cm eta 80 cm artekoak izan ziren. Lurretik atera ondoren, lekukoak 10 cm-ko sekzioetan moztu ziren eta iragazki-paperetan (Resma ALBET®,

fractions. One fraction was stored as collected (not treated) while the other was sieved (Endecotts Octagon Digital) with two consecutive light-mesh sieves of 2 mm and 0.25 mm to separate the vegetation, small rocks, and grains.

These soil samples were stored in labelled vials under refrigeration at 4°C until their analysis to prevent microbial activity.

- **Lichens:** These samples were collected with the help of scalpels and with great care, avoiding, as far as possible, cross-contamination. The substrates from which they were taken were stony (of different sizes), vegetal (mainly from branches) and from the soil itself. They were stored in individual bags, avoiding exhausting them until their analysis.
- **Water samples:** The runoff waters were collected in clean bottles, transported to the laboratory in cooled boxes, and analysed within 48 hours. They were filtered with PVDF filters of 0.45 µm and analysed by Ion Chromatography (IC) to quantify soluble anions. For the determination of metals, however, samples were acidified to 1% HNO₃ and analysed by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer (ICP-MS).

72 g·m⁻²-koa) lehortu ziren giro-tenperaturan. Lagin lehorrak bi zatitan banatu ziren. Zati bat bildu zen bezala biltegitatu zen (tratatu gabe); eta bestea, jarraian jarritako 2 mm-ko eta 0,25 mm-ko sare arineko bi bahez (Endecotts Octagon Digital) eraturako sistemarekin bahetu ziren landaretza, harri txikiak eta bestelako interferentziak bereizteko.

Lurzoru-lagin horiek errotulatutako ontzietan gorde ziren eta 4 °C-an hoztuta bildu ziren analizatu bitarteko epean eman zitekeen mikrobioen jardura saihesteko.

- **Likenak:** Lagin horiek bisturien laguntzaz eta kontu handiz jaso ziren, ahal zen neurrian kutsadura gurutzatua saihestuz. Likenen substratuei dagokionez, harrietatik (hainbat tamainatakoak), begetaletatik (adarretan hazitakoak) eta zuzenean lurzorutik bertatik jaso ziren. Banakako poltsetan gorde ziren eta astindu gabe biltegitatu ziren analisiak egin arte.
- **Ur-laginak:** Gainazaleko-urak botila garbietan bildu ziren, kutxa hoztuetan eraman ziren laborategira. eta 48 orduko epean aztertu ziren 0,45 µm-ko PVDF iragazkiekin iragazi ziren, eta kromatografia ionikoaren (KI) bidez aztertu ziren anioi disolbagarriak kuantifikatzeko. Aldiz, metalak eta metaloideak zehazteko, laginak HNO₃-ren % 1ean azidotu ziren eta induktiboki akoplatutako plasma iturridun masa-espektrometroaz (ICP-MS) aztertu ziren.

3.2.2 Sample pretreatment and analysis.

3.2.2.1 Pretreatment for the analysis of metals in soil samples.

a) Microwave Assisted Extraction (MAE).

The soil extraction was performed in a Mars X (CEM, Matthews, NC, USA) microwave oven following a modified EPA 3051 A method ⁴². Briefly, approximately 0.5 g of soil (particle size below 0.25 mm) were accurately weighted in a PTFE extraction vessel before adding 12 ml of an HNO₃:HCl (3:1) mixture. The HNO₃ (69%) and HCl (36%) used for microwave extraction and ICP-MS analysis were of Tracepur grade supplied by Merck (Darmstadt, Germany). During the extraction, both temperature and pressure were controlled. The temperature rose to 175°C in 5 min and remained constant during 10 min without exceeding the maximum pressure conditions (60 bar).

Sample extracts were filtered (0.45 µm PVDF) and quantitatively transferred to polyethylene bottles with a final volume of 50 ml, diluted to 1% of HNO₃ according to the experimentation and analysed by ICP-MS. Together with the samples, procedural blanks, and certified reference materials (CRMs) (SRM 2711 and PACS 1) were routinely analysed in each sample batch to validate the extraction procedure used.

b) Alkaline fusion.

Fusion is an extremely effective method for preparing different types of solid materials. Nonetheless, since unlike MAE, it destroys the original form of the sample, the total concentration of the non-volatile analytes is often

3.2.2 Laginaren aurretratamendua eta analisia.

3.2.2.1 Lurzoru laginetan metalak analizatzeko aurretratamendua.

a) Mikrouhin bidezko erauzketa (ingelesezko laburdura: MAE).

Lurzoruko elementuen erauzketa Mars X (CEM, Matthews, NC, AEB) mikrouhin-labea erabiliz egin zen, EPA 3051 A aldatutako metodoari jarraituz ⁴². Labur-labur, zehaztasunez 0,5 g zoru (0,25 mm-ko partikula-tamainatik beherakoa) inguru pisatu ziren PTFE erauzketa-ontzietan HNO₃:HCl (3:1) nahasketa baten 12 ml gehitu aurretik. Mikrouhin bidezko erauzketarako eta ICP-MS analisirako erabilitako HNO₃ (% 69) eta HCl (% 36) Merckek (Darmstadt, Alemania) hornitutako Tracepur mailakoak ziren. Erauzketan, temperatura eta presioa kontrolatu ziren. Temperatura 175 °C-ra igo zen 5 minututan eta 10 minutuz mantendu zen konstante, gehienezko presio gainditu gabe (60 bar).

Lagin-estraktuak iragazi egiten ziren (0,45 µm-ko PVDFko iragaziekin) eta 50 ml-ko azken bolumena zuten polietilenoazko botiletara transferitu ziren kuantitatiboki. Esperimentazioaren arabera HNO₃-ren % 1ean diluitu ziren eta ICP-MS bidez aztertu ziren. Erabilitako erauzketa-prozedura balioztatzeko laginekin batera prozedurako-zuriak eta erreferentzia-material ziurtatuak (CRM) (batik bat, SRM 2711 eta PACS 1) aztertu ziren lagin-sorta bakoitzean.

b) Fusio alkalinoa.

Fusioa oso metodo eraginkorra da material solido mota ezberdinak prestatzeko. Hala ere, MAEk ez bezala, laginaren jatorrizko forma suntsitzen duenez, analito ez-lurrunkorren gutzizko kontzentrazioa bermatuta egon ohi da.

guaranteed. In this work, for the alkaline fusion method a known weight of the soil fraction below 0.25 mm (ca. 0.1 g dry) was placed in a graphite crucible before adding with thorough mixing 0.5 g of LiBO₂ (Ultra-pure, Spexcertiprep) (about 5-6 times the sample volume). The mixture was fused in a muffle for 30 min till the flux melt (> 1000°C). No residue was observed during or after the heating. Once the alkaline fusion was finished, the mixture was passed from the crucible to a glass beaker that contained acidified ultrapure water (< 0.057 S·cm⁻¹, Milli-Q Model 185, Millipore, USA) and cooled to room temperature. Sample solutions were filtered (0.45 µm PVDF) and diluted to 50 ml with ultra-pure water. As in the case of MAE extracts, the samples were adjusted to 1% of HNO₃ concentration assuring that the quantity of dissolved solids was less than 3% prior to their analysis by ICP-MS. For quality assurance purposes CRMs (SRM 2711, Sco-1 and NIST 1944) and procedural blanks were also analysed.

3.2.2.2 Instrumental setup for the analysis of the metals present in several matrixes.

➤ Field Instrumentation.

a) Elemental identification.

-Hand-held Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometer (µ-ED-XRF).

The portable analyser X-MET5100 (Oxford Instruments, Abingdon, Oxfordshire, UK) uses an X-ray Rhodium tube as excitation source (works at a maximum voltage of 45 KV) and a high-resolution Silicon Drift Detector (SDD) (Figure 3.6 a). The size of the emitted X-ray

lkerketa honetan aplikatutako fusio alkalinoaren metodoa ondokoa izan zen: 0,25 mm-tik beherako partikula tamainako lurzorua pisu ezagun bat (gutxi gorabehera 0,1 g lehorrean) grafitozko arrago batean jarri eta LiBO₂-zko (Ultrapurua, Spexcertiprep) 0,5 g (lagin bolumena 5-6 aldiz, gutxi gorabehera) gehitzen zen bitartean nahastea sakonki irabiatu zen. Nahasketa mufla batean urtu zen 30 minutuz, urtzailea urtu arte (> 1000 °C). Berotu bitartean zein ondoren ez zen hondakinik ikusi. Behin fusio alkalinoa amaituta, nahasteak arragotik ur ultra-puru azidotua zuen (< 0,057 S·cm⁻¹, Milli-Q Model 185, Millipore, AEB) beirazko kikara batera pasatu ziren, eta giro-tenperaturan hoztu ziren. Lagin-disoluzioak iragazi (0,45 µm-ko PVDF iragaziek) eta ur ultrapuruarekin 50 ml-ra diluitu ziren. MAEn kasuan bezala, laginen-estraktuak HNO₃-ren % 1era diluitu ziren, eta disolbatutako solidoen kopurua % 3tik beherakoa zela ziurtatu ondoren ICP-MS bidez aztertu ziren. Kalitatea bermatzeko, CRM(SRM 2711, Sco 1 eta NIST 1944) eta prozedurazko-zuriak aztertu ziren.

3.2.2.2 Hainbat matrizetan dauden metalak aztertze erabilitako tresneria.

➤ Landa-instrumentazioa.

a) Identifikazio elementalak.

-Energia barreiatzaileko X izpiko fluoreszentzia espektrometro eramangarria (ingelesezko laburdura: µ-ED-XRF).

X-MET5100 (Oxford Instruments, Abingdon, Oxfordshire, EB) analisatzaile eramangarriak rodiozko X izpien hodi bat erabiltzen du eszitazio-iturri gisa (45 KV-ko gehieneko tentsioan funtzionatzen du) eta bereizmen handiko siliziozko deribazio-detekttagailu

beam is 9 mm. The SDD is of high resolution, able to provide an energetic resolution of 150 eV (FWHM of the Mn K α line at -20°C). The analyser contains a PDA to control the spectrometer and to save the spectral and quantitative information. To determine possible contributions from the setup of the instrument (e.g., detector) and possible contaminations coming from the XRF analyser window, 20 repetitive spectra of an instrumental blank (a PTFE block) were acquired before each measurement batch. The PTFE block was cleaned before its use in a 20% nitric acid bath during 24 h. Before its use, it was rinsed in Milli-Q water and dried. For the repetitive measurements, the same spectral conditions (voltage, current, filter and test time) as those used for the analysis of the samples were considered. To determine the presence of the heaviest elements ($Z > \text{Ti}$), the spectra were acquired during 50 s (real time) and the voltage and current of the X-ray tube was set at 40 KV and 15 μA respectively. Additionally, to remove the "pinches", Bremsstrahlung and 3rd Generation peaks, a 500 μm Al filter was used. To improve the detection of the lighter elements ($Z < \text{Ti}$), additional measurements were performed without the Al filter and at lower voltage (13 KV) and higher current (40 μA). The test time in this case was 35 s for each measurement. All the collected spectra were transferred from the PDA of the instrument to a computer in the form of text files.

(ingelesez *Silicon Drift Detector, SDD*) bat dauka (3.6a Irudia). Igorritako X izpien sortaren tamaina 9 mm-koa da. SDDa bereizmen handikoa da, 150 eV-ko bereizmen energetikoa emateko gai dena (Mn K α lerroaren FWHMa -20 °C-an). Analizatzaileak Laguntzaile Digital Pertsonal (ingelesezko *Personal Digital Assistant, PDA*) bat dauka espektrometroa kontrolatzeko eta informazio espektrala eta kuantitatiboa gordetzeko. Tresnaren konfigurazioak izan ditzakeen ekarpenak (adibidez, detektagailua) eta XRF analisatzailearen leihotik etor litezkeen balizko kutsadurak zehazteko, zuri-instrumental baten (PTFEko bloke bat) 20 espektro errepikakor eskuratu ziren neurketa-lote bakoitzaren aurretik. PTFE blokea erabili aurretik azido nitrikoan % 20a zeukan bainuan garbitzen zen 24 orduz. Ondoren, Milli-Q uretan garbitu eta lehortu egiten zen. Neurketa errepikakorretarako, laginak aztertzeo erabilitako baldintza espektral berberak hartu ziren kontuan (tentsioa, korrontea, iragazkia eta saiakuntza-denbora edo probaldia). Elementu astunenen ($Z > \text{Ti}$) presentzia zehazteko, espektroak 50 s-tan zehar (denbora errealean) lortu ziren eta X izpien hodiaren tentsioa eta korrontea 40 KV-tan eta 15 μA -tan finkatu ziren, hurrenez hurren. Gainera, "pinportak", Bremsstrahlung eta 3. Belaunaldiko gailurrak kentzeko 500 μm Al filtro bat erabili zen. Elementu arinenen ($Z < \text{Ti}$) detekzioa hobetzeko, neurketa gehigarriak egin ziren Al filtrorik gabe tentsio txikiagora (13 KV) eta korronte handiagora (40 μA). Kasu honetan, saiakuntza denbora 35 s-koa izan zen neurketa bakoitzeko. Bildutako espektro guztiak tresnaren PDAtik ordenagailu batera aldatu ziren testu-fitxategi

The calibration was based on the method of Fundamental Parameters (FP), which is general for different types of materials (nonstandard calibration). Thus, the relative percentages obtained were compared with the values calculated from the areas of each spectrum.



Figure 3.6 Field equipments. (a) μ -ED-XRF, (b) B&WTEK_{INC} Raman. / **3.6 Irudia** Landa-ekipamenduak. (a) μ -ED-XRF, (b) B&WTEK_{INC} Ramana.

moduan.

Kalibrazioa, hainbat material motatarako orokorra den (kalibrazio ez-estandarra) Oinarrizko Parametroen (ingelesez *Fundamental Parameters, FP*) metodoan oinarritu zen. Horrela, lortutako portzentaje erlatiboak espektro bakoitzaren eremuetatik abiatuta kalkulaturako balioekin alderatu ziren.

b) Molecular characterization.

- *Ultra-Mobile B&WTEK_{INC} Raman BWS415 i-Raman®.*

This ultra-mobile and hand-held Raman μ -spectrometer (Figure 3.6 b) is connected to a Raman probe based on an optical fibre with an excitation diode laser of 785 nm (B&W Tek's patented CleanLazer® technology, B&WTEK_{INC}, Newark, USA), a thermoelectrically cooled (TEC) 2048 pixel CCD linear array, and a laser source powered to 300 mV in the source; all controlled via software.

Since the field measurements were made without video camera, the focusing of the points of interest was under the criteria of the operator. However, for in lab measurements, the probe offers the possibility to perform microscopic analysis by using optical lenses of 4X, 20X or 50X that allows the measurement of areas between 10 and 200 μ m. For this purpose, the probe is put in a manually controlled mobile platform that helps focusing on the target area.

The calibration was done before the first

b) Karakterizazio molekularra.

- *B&WTEK_{INC} Raman ultra-mugikorra BWS415 i-Raman®.*

Eskuko Raman espektrometro ultra-mugikor hau (3.6b Irudia) zuntz optiko batean oinarritutako Raman zunda bati lotuta dago, 785 nm-ko diodo kitzikagarritzko laser batekin (B&W Tek-ek patentaturako CleanLazer® teknologia, B&WTEK_{INC}, Newark, AEB), 2048 pixeleko CCD matrize lineal batekin hornitua, termoelektrikoki hozten zena (ingelesez *thermoelectrically cooled, TEC*) eta iturrian 300 mV-ko potentziarekin. Guztia softwarea bidez kontrolatua.

Tokian tokiko neurketak bideo-kamerarik gabe egin zirenez, interes-puntuen fokatzea ikertzailearen irizpidearen pean geratu zen. Hala ere, laborategiko neurketetarako zundak 4Xko, 20Xko edo 50Xko lente optikoak erabiliz analisi mikroskopikoak egiteko aukera ematen du, 10 μ m eta 200 μ m bitarteko eremuak neurtzea ahalbidetuz. Xede-eremuan arreta jartzen laguntzeko, zunda eskuz kontrolaturako plataforma mugikor batean jartzen da.

Kalibrazioa lehenengo neurketen aurretik egin

measurements and regularly using the 520.5 cm^{-1} line of a silicon chip. The B&WTEK_{INC} BWS415 i-Raman has a resolution of $5\text{-}6 \text{ cm}^{-1}$ in the fixed spectral range (not controllable by the analyst) that goes from 175 to 3100 cm^{-1} . Integration times and accumulations were chosen depending on the sample under study to improve the signal to noise ratio.

Data acquisition was done with the B&WTEK_{INC} software 3.26 (Newark, USA) and the Raman spectra were processed with the Omnic software 7.2 (Thermo Nicolet Instrument. Inc., Madison, WI, USA). The spectral interpretation was done using several databases. On the one hand, the e-VISART¹⁴, e-VISARCH¹⁵, and e-VISNICH¹⁶ dispersive Raman and FT-Raman spectra, all homemade databases. On the other hand, the RUFF Project website¹⁷ containing an integrated database of Raman spectra, X-ray diffraction, and chemistry data for minerals, available online.

➤ Lab Instrumentation.

a) Physicochemical parameters.

- **pH:** They were directly measured after leaving a mixture of 1 g of soil with 5 ml of Milli-Q water¹ to rest after stirring for two hours. The measurements were done with a Radiometer pH meter (Copenague, Denmark) model pHM93.
- **Redox potential:** They were made in a similar way and with the same equipment as that of the pH, using in this case a platinum wire indicator electrode and the reference electrode Ag/AgCl_(s) (CRISON, Barcelona, Spain).

zen eta erregulariki errepikatu (neurketa-aldian zehar) ziren siliziozko txip baten $520,5 \text{ cm}^{-1}$ -eko lerroa erabiliz. B&WTEK_{INC} BWS415 i-Ramanaren bereizmena $5\text{-}6 \text{ cm}^{-1}$ -koa da 175 cm^{-1} eta 3100 cm^{-1} bitartekoa den espekro-tarte finkoan (analistak ezin du kontrolatu). Integrazio-denborak eta metaketak aztertutako laginaren arabera aukeratu ziren, beti seinale-zarata erlazioa hobetzeko helburuz.

Datuak B&WTEK_{INC} 3.26 softwarearekin (Newark, AEB) eskuratu ziren eta Raman espekroak Omnic 7.2 softwarearekin (Thermo Nicolet Instrument. Inc., Madison, WI, AEB) prozesatu ziren. Interpretazio espektrala hainbat datu-base erabiliz egin zen. Alde batetik, Raman dispertsiboen eta Raman FT espekroen e-VISART¹⁴, e-VISARCH¹⁵, eta e-VISNICH¹⁶ etxeko datu-baseekin. Bestalde, Raman espekroen, X izpien difrakzioen eta mineralen datu kimikoen datu-base integratua den eta online eskuragarri dagoen RUFF Proiektuaren webgunea¹⁷.

➤ Laborategiko Instrumentazioa.

a) Parametro fisiko-kimikoak.

- **pH-a:** Neurketak 1 g lurzoru eta 5 ml-ko Milli-Q ur nahasketa bat bi orduz irabiatzen¹⁸ egon eta pausagunean utzi ondoren zuzenean egin ziren pHM93 motako pH-metro batekin (Radiometer, Kopenhage, Danimarka).
- **Erredox potentziala:** Era berdintsuan egin ziren. pH neurgailua den tresna berarekin egin ziren, baina kasu honetan platinozko alanbrezko elektrodo adierazle batez eta erreferentziako Ag/AgCl_(s) elektrodoaz baliatuz (CRISON, Bartzelona, Espainia).

- **Conductivity:** To know the electrical conductivity of the soil, the measurement was made to a mix of 1 g of soil in 5 ml of Milli-Q water¹⁸ that was mechanically stirred for half an hour. They were conducted with a CRISON (Barcelona, Spain) microCM 2200 conductivity meter.

All the weightings done during the study were carried out on a Mettler-Toledo (Columbus, Ohio, USA) model AJ150 analytical balance with a precision of ± 0.0001 g. The weights were carried out in a weighing room provided with anti-vibration tables.

b) Morphological information.

- *Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (SEM-EDS).*

An EVO[®]40 Scanning Electron Microscope (Carl Zeiss NTS GmbH, Oberkochen, Germany) provides the electron image acquisitions of specific areas of the studied samples (Figure 3.7). Such image captures the topographical details at low voltages with beam deceleration and high-definition backscattered electron imaging. The microscope conditions for recording the morphological information were high vacuum mode, tungsten hot electron emission, and an acceleration voltage of 30 KV.

This equipment belongs to the Laboratory Coupled Analysis Spectroscopies (LASPEA) integrated in the General Research Services of the University of the Basque Country (SGIker, UPV/EHU).

- **Eroankortasuna:** Lurzoruaren eroankortasun elektrikoa ezagutzeko, neurketak 5 ml Milli-Q ur 1 g zorurekin nahastatu eta mekanikoki ordu erdiz irabiatu ondoren egin ziren¹⁸ CRISON (Bartzelona, Espainia) mikroCM 2200 eroankortasun neurtzaile batekin.

Azterlanean zehar egindako pisaketa guztiak AJ150 modeloko Mettler Toledo (Columbus, Ohio, AEB) balantza-analitiko batean egin ziren ($\pm 0,0001$ g-ko doitasunarekin) bibrazioen aurkako mahaiez hornitutako pisaketa-gela batean.

b) Informazio Morfologikoa.

- *X izpien energia-dispersiboaren espektroskopiari akoplatutako ekorketa bidezko mikroskopia elektronikoa (ingelesezko laburdura: SEM-EDS).*

EVO[®]40 ekorketa bidezko mikroskopia elektronikoko batek (Carl Zeiss NTS GmbH, Oberkochen, Alemania) aztertutako laginen eremu espezifikoko irudi elektronikoen eskuraketak eskaintzen du (3.7 Irudia). Irudi horrek tentsio baxuko xehetasun topografikoak hartzen ditu izpien dezelerazioarekin eta elektroiz atzerakabanatuen irudien definizio handiarekin. Informazio morfologikoa erregistratzeko mikroskopia bidezko baldintzak hauek izan ziren: hutsarte handia egiteko modua, tungstenozko elektroiz beroen igorpena eta 30 KV-ko azelerazio-tentsioa.

Ekipamendu hori Euskal Herriko Unibertsitateko Ikerketa Zerbitzu Orokorretan (SGIker, UPV/EHU) integratutako Analisi Akoplatutako Espektroskopian Laborategikoa (LASPEA) da.



Figure 3.7 (a) EVO®40 SEM-EDS, (b) EuroVector EA-3000 Elemental Analyser, and (c) Artax μ -ED-XRF. / **3.7 Irudia** (a) EVO®40 SEM-EDSa, (b) EuroVector EA-3000 Analizatzaile Elemental, eta (c) Artax μ -ED-XRFa.

c) Soluble ions.

- *Horiba Jobin Yvon Activa Optical Emission Spectrometer with Inductively-Coupled Plasma (ICP-OES).*

For total concentration determination of metals in soils, inductively coupled plasma-optical emission spectrophotometry (ICP-OES, Horiba Jobin Yvon, Activa) was employed using a quartz Meinhard concentric nebulizer, a Scott-type spray chamber and a standard quartz sheath connection between the spray chamber and the torch (Figure 3.8 a). This equipment also provides the option of coupling a hydride generation system which enables elements such as As, Hg and Sb, etc. to be determined, in very low levels of concentration (ppb).

It permits sequential multi-elemental analysis and enables numerous analytical requirements to be met due to the large linear interval that characterizes this technique, which in turn facilitates the analysis of majority and minority elements. The equipment is controlled by a control computer with the Activa Analyst 5.4 software, which enables it to always interact with the equipment. Instrumental parameters for both ICP-MS and ICP-OES are listed in Table 3.1.

After the screening of the samples, a

c) Ioi disolagarriak.

- *Induktiboki akoplatutako plasma iturridun emisio-optikoko espektrometroa (ingelesezko laburdura: ICP-OES).*

Lurzoruetan metalen guztizko kontzentrazioa zehazteko, induktiboki akoplatutako plasma bidezko emisio optikoaren espektrofotometria erabili zen (ICP-OES, Horiba Jobin Yvon, Activa, Edison, NJ, AEB) horretarako kuartzoko Meinhard nebulizatzaile zentrokide bat, Scott motako esprai ganbera bat, eta esprai kameraren eta zuziaren arteko kuartzo-zorroaren konexio estandar bat erabiliz (3.8a Irudia). Ekipo horrek, As, Hg eta Sb bezalako elementuak kontzentrazio maila oso baxuetan (ppb) zehaztea ahalbidetzen duen hidruroak sortzeko sistema bat akoplatzeko aukera ematen du.

Analisi elemental multisekuentzialak onartzen ditu, eta eskakizun analitiko ugari betetzea ahalbidetzen du, teknika honen ezaugarri den tarte lineal handiagatik, eta horrek, aldi berean, elementu nagusien eta minoritarioen analisia errazten du. Ekipamendua Activa Analyst 5.4 softwarea daukan kontrol-ordenagailu batek kontrolatzen du eta ordenagailuarekin une oro elkarreragiteko aukera ematen du. ICP-MSarako zein ICP-OESarako parametro instrumentalak 3.1 Taulan jasotzen dira.

Laginak iragazi ondoren, kanpoko kalibrazio

quantitative method using external calibration was applied to define the metal content. The isotopes measured are included in Table 3.1.

All solutions were prepared using Milli-Q water. ICP-MS standard solutions were prepared from Alfa Aesar (Specpure®, Plasma standard solution, Germany) stock solutions. For quality assurance purposes soil certified reference materials (SRM 2711, total content; and BCR 142R, aqua regia soluble content) and a freshwater containing trace elements (SRM 1640) were routinely analysed in each sample batch.

These analyses were done in the Central Analysis Service of Biscay integrated in the General Research Services of the University of the Basque Country (SCAB, SGIker, UPV/EHU).

- Perkin Elmer SCIEX 9000 Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS).

A Perkin Elmer SCIEX 9000 ICP-MS (Toronto, Canada) was used for the analysis of metals in real samples (soils, waters, etc.) and mobilization extracts. These evaluations were done inside a class 100 clean room (Figure 3.8 b).



The performance of an ICP-MS instrument strongly depends on the operating conditions and therefore, the plasma operating conditions such as the nebulizer flow rate, the position of the torch and the ion lens voltages

bidezko metodo kuantitatibo bat aplikatu zen metalen edukia definitzeko. Neurtutako isotopoak 3.1 Taulan biltzen dira.

Disoluzio guztiak Milli-Q urarekin prestatu ziren. ICP-MS disoluzio-estandarrek Alfa Aesar (Specpure®, plasma disoluzio estandarra, Alemania) stock-disoluzioetatik abiatuta prestatu ziren. Kalitatea bermatzeko, lagin-sorta bakoitzean lurzoruko erreferentzia-material zertifikatuak (SRM 2711, guztizko edukietarako; eta BCR 142R, aqua regian disolbagarria den edukietarako) eta traza-mailako elementuak zituen ur geza (SRM 1640) aztertu ziren sistematikoki.

Analisi horiek Euskal Herriko Unibertsitateko Ikerketa Zerbitzu Orokorretan integratutako Bizkaiko Analisi Zerbitzu Nagusian (SCAB, SGIker, UPV/EHU) egin ziren.

- Induktiboki akoplaturiko plasma iturridun masa-espektrometroa (ingelesezko laburdura: ICP-MS).

Lagin errealetako (lurzoruak, urak, etab.) eta mobilizazio-erazketetako metalak analizatzeko Perkin Elmer SCIEX 9000 ICP-MS bat erabili zen (Toronto, Kanada). Azterketa horiek 100 motako gela-garbi baten barruan egin ziren (3.8b Irudia).

Figure 3.8 (a) ICP-OES and (b) ICP-MS. / **3.8 Irudia** (a) ICP-OESa eta (b) ICP-MSa.

ICP-MS tresna baten errendimendua, neurri handi batean, funtzionamendu-baldintzen arabera da, eta, beraz, plasmaren funtzionamendu baldintzak, hala nola, nebulizatzailearen emaria, zuziaren posizioa eta

of the instrument were optimized every day prior to any experiment with a 10 ng/ml standard solution of Mg, Rh, In, Ba, Pb and U. The nebulizer gas-flow rate was optimized to obtain a good compromise between high sensitivity and low oxide levels (lower than 3% for CeO/Ce). Instrumental parameters for both ICP-MS and ICP-OES are listed in Table 3.1.

Two different methods were used for data acquisition, a semi-quantitative one for the first preliminary study and a quantitative one for the subsequent analyses. Sample acquisition and experimental conditions for the semi-quantitative method are published in a previous work¹⁹. Experimental conditions for the quantitative analysis are summarized in Table 3.1.

Sample solutions were diluted to 1% HNO₃ concentration prior to analysis. In a first approach, samples were initially screened for 60 elements by means of multi-element semiquantitative analysis using the Perkin Elmer Total Quant III software. Common isobaric interferences are pre-programmed, and corrections are automatically applied. The software has stored pre-calibrated intensities per concentration unit covering the required m/z range.

After the screening of the samples, a quantitative method using external calibration was applied to conduct metal analysis. 46 metals, including alkaline, transition metals, and rare earth elements were determined in the samples by

tresnaren leiar ionikoaren tentsioak, egunero optimizatu ziren edozein esperimentu baino lehen Mg, Rh, In, Ba, Pb eta U 10 ng·ml⁻¹-ko soluzio estandarrekin. Nebulizatzailearen gas-emaria sentikortasun handiaren eta oxido-maila baxuen arteko konpromiso ona lortzeko helburuz optimizatu zen (CeO/Ce % 3tik beherakoak). ICP-MSaren zein ICP-OESaren parametro instrumentalak 3.1 Taulan zerrendatzen dira.

Datuak eskuratzeko bi metodo desberdin erabili ziren: bata semikuantitatiboa atariko lehen azterketarako eta bestea kuantitatiboa ondorengo analisisetarako. Laginak eskuratzea eta metodo semikuantitatiborako baldintza esperimentalak aurreko lan baten argitaratu ziren¹⁹. Azterketa kuantitatiborako baldintza esperimentalak 3.1 Taulan laburbiltzen dira.

Laginen soluzioak HNO₃-ko % 1eko kontzentrazioa diluitu ziren analisisa egin aurretik. Lehen hurbilketa batean, laginak 60 elementutarako analizatu ziren, Perkin Elmer Total Quant III softwarea erabiliz elementu anitzeko analisi semikuantitatibo baten bidez.. Interferentzia isobariko arruntak aurrez programatuta daude, eta zuzenketak automatikoki aplikatzen dira. Softwareak aurrez kalibratutako intentsitateak biltegiratzen ditu kontzentrazio-unitate bakoitzeko behar den m/z-ko irismena estaliz.

Laginak berrikusi ondoren, kanpoko kalibrazio bidezko metodo kuantitatibo bat aplikatu zen metalen analisisa egiteko. Laginetan 46 metal zehaztu ziren, alkalinoak, trantsizio-metalak eta lur arraroetako elementuak barne, isotopo hauek neurtuz: ⁷Li, ²³Na, ²⁴Mg, ²⁷Al, ³⁹K, ⁴³Ca, ⁴⁷Ti,

measuring the following isotopes: ^7Li , ^{23}Na , ^{24}Mg , ^{27}Al , ^{39}K , ^{43}Ca , ^{47}Ti , ^{51}V , ^{53}Cr , ^{55}Mn , ^{57}Fe , ^{59}Co , ^{60}Ni , ^{63}Cu , ^{68}Zn , ^{75}As , ^{82}Se , ^{88}Sr , ^{93}Nb , ^{98}Mo , ^{107}Ag , ^{114}Cd , ^{120}Sn , ^{123}Sb , ^{138}Ba , ^{184}W , ^{202}Hg , ^{205}Tl , ^{89}Y , ^{208}Pb , ^{139}La , ^{140}Ce , ^{141}Pr , ^{142}Nd , ^{152}Sm , ^{153}Eu , ^{158}Gd , ^{159}Tb , ^{164}Dy , ^{165}Ho , ^{166}Er , ^{169}Tm , ^{174}Yb , ^{175}Lu , ^{232}Th , ^{238}U . ^{45}Sc , ^{74}Ge , ^{115}In , ^{187}Re , and ^{209}Bi were used as internal standards. Among all, the most relevant ones are those included in Table 3.1.

^{51}V , ^{53}Cr , ^{55}Mn , ^{57}Fe , ^{59}Co , ^{60}Ni , ^{63}Cu , ^{68}Zn , ^{75}As , ^{82}Se , ^{88}Sr , ^{93}Nb , ^{98}Mo , ^{107}Ag , ^{114}Cd , ^{120}Sn , ^{123}Sb , ^{138}Ba , ^{184}W , ^{202}Hg , ^{205}Tl , ^{89}Y , ^{208}Pb , ^{139}La , ^{140}Ce , ^{141}Pr , ^{142}Nd , ^{152}Sm , ^{153}Eu , ^{158}Gd , ^{159}Tb , ^{164}Dy , ^{165}Ho , ^{166}Er , ^{169}Tm , ^{174}Yb , ^{175}Lu , ^{232}Th , ^{238}U . ^{45}Sc , ^{74}Ge , ^{115}In , ^{187}Re , eta ^{209}Bi (barne-estandar gisa erabiliak). Guztien artean aipagarrienak 3.1 Taulan jasotakoak dira.

Table 3.1 Instrumental parameters employed in ICP-OES and ICP-MS measurements. / **3.1 Taula** ICP-OES eta ICP-MS neurketetan erabilitako parametro instrumentalak.

	ICP-OES	ICP-MS
Instrumental conditions / Baldintza instrumentalak		
RF power (W) / RF potentzia (W)	1200	1000
Plasma gas flow (l·min ⁻¹) / Gas-fluxu plasmatikoa (l·min ⁻¹)	12	14
Auxiliary gas flow (l·min ⁻¹) / Gas-fluxu osagarria (l·min ⁻¹)	0.0	1.0
Nebuliser gas flow (l·min ⁻¹) / Nebulizatzailearen gas-fluxua (l·min ⁻¹)	0.95	0.91
Sample flow rate (l·min ⁻¹) / Fluxu-emaria laginean (l·min ⁻¹)	1.0	1.0
Sheating gas flow (l·min ⁻¹) / Gas-fluxua estalkian (l·min ⁻¹)	0.3	-
Data acquisitions / Datuak eskuratzea		
Dwell time (ms) / Esposizio-denbora (ms)	-	250
Integration time (ms) / Integrazio-denbora (ms)	2000	-
Sweeps for replicate / Errepliketarako ekorketak	-	10
Replicates / Erreplikak	3	4
Analytical detection / Detekzio analitikoa		
	As (193.695, 197.198, 200.334)	
	Cd (214.438, 226.502, 228.802)	
	Co (238.892, 240.767, 345.351)	
Wavelength (nm, ICP-OES) / Uhin-luzera (nm, ICP-OES)	Cr (206.149, 267.716, 283.563)	Al ²⁷ , Ti ⁴⁷ , V ⁵¹ , Cr ⁵³ , Mn ⁵⁵ , Fe ⁵⁷ , Co ⁵⁹ , Ni ⁶⁰ , Cu ⁶³ , Zn ⁶⁶ ,
Isotopes (ICP-MS) / Isotopoak (ICP-MS)	Cu (213.598, 324.754, 327.396)	As ⁷⁵ , Sr ⁸⁸ , Ag ¹⁰⁷ , Cd ¹¹⁴ ,
	Fe (259.940, 273.955, 372.256)	Sn ¹²⁰ , Sb ¹²¹ , Ba ¹³⁸ , Hg ²⁰²
	Ni (216.556, 341.476, 352.454)	and Pb ²⁰⁸
	Pb (220.353, 283.306, 405.783)	
	Zn (206.191, 213.857)	

All solutions were prepared using Milli-Q water. ICP-MS standard solutions were prepared from Alfa Aesar (Specpure[®], Plasma standard solution,

Dioluzio guztiak Milli-Q urarekin prestatu ziren. ICP-MS disoluzio-estandarrak Alfa Aesaren (Specpure[®], Plasma standard solution, Alemania)

Germany) stock solutions. For quality assurance purposes soil certified reference materials (SRM 2711, total content; and BCR 142R, aqua regia soluble content) and a freshwater containing trace elements (SRM 1640) were routinely analysed in each sample batch.

- Ionic Chromatography (IC).

The soluble ion concentrations are quantified using a Dionex™ ICS 2500 (Dionex™ Corporation, nowadays, Thermo Fisher Scientific Inc., Waltham, MA, USA) pressured ionic chromatograph with a suppressed conductivity detector ED60. The measurement conditions employed for the analysis of cations and anions are summarized in Table 3.2.

Table 3.2 Measurement conditions for the IC. / **3.2 Taula** Ikrako neurketa-baldintzak.

	ANIONS / ANIOIAK	CATIONS / KATIOIAK
<i>Column / Zutabea</i>	IonPac™ AS23 carbonate eluent anion-exchangeable (4x250 mm), 4 mm particle size / IonPac™ AS23 karbonato iheskorreko anioi-trukagarria (4x250 mm), 4 mm-ko partikula tamaina	IonPac™ CS12A cation-exchange (4x250 mm), 4 mm particle size / IonPac™ CS12A katioi trukagarria (4x250 mm), 4 mm-ko partikula tamaina
<i>Precolumn / Aurrezutabea</i>	IonPac™ AG23 (4x50 mm)	IonPac™ CG12A (4x50 mm)
<i>Mobile phase / Fase mugikorra</i>	4.5 mM Na ₂ CO ₃ /0.8 mM NaHCO ₃	20 mM CH ₄ SO ₃
<i>Flow (ml·min⁻¹) / Fluxua (ml·min⁻¹)</i>	1.0 (isocratic) / 1.0 (isokratikoa)	1.0 (isocratic) / 1.0 (isokratikoa)
<i>Current (mA) / Korronea (mA)</i>	25	75
<i>Ions / Ioiak</i>	Cl ⁻ , F ⁻ , Br ⁻ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , PO ₄ ³⁻	Ba ²⁺ , Ca ²⁺ , K ⁺ , Li ⁺ , Mn ²⁺ , Na ⁺ , NH ₄ ⁺ , Sr ²⁺

The quantification of the soluble salts is performed by the Chromeleon® Operational Qualification and Performance Qualification Software (Dionex™ Corporation, nowadays, Thermo Fisher Scientific Inc., Waltham, MA, USA).

All the columns and pre-columns here cited are from Vertex Technics (Thermo Fisher Scientific Inc., Waltham, MA, USA).

stock-disoluzioetatik abiatuta prestatu ziren. Kalitatea bermatzeko, lagin-sorta bakoitzean lurzoruko erreferentzia-material ziurtatuak (SRM 2711-a guztizko edukietarako; eta BCR 142R, aqua regian disolbagarria den edukietarako) eta traza-elementuak zituen ur geza (SRM 1640) sistematikoki aztertzen ziren.

- Kromatografia ionikoa (ingelesezko laburdura: IC).

loi disolbagarrien kontzentrazioak eutsitako ED60 eroankortasun-detektagailu bat zeukan Dionex™ ICS 2500 (Dionex™ Corporation, gaur egun, Thermo Fisher Scientific Inc., Waltham, MA, AEB) presiopeko kromatografo ioniko baten bidez kuantifikatu ziren. Katioiak eta anioiak aztertzeko erabilitako neurketa-baldintzak 3.2 Taulan laburbiltzen dira.

Gatz disolbagarrien kuantifikazioa Chromeleon® Operational Qualification and Performance Qualification Softwarearen (Dionex™ Corporation, gaur egun, Thermo Fisher Scientific Inc., Waltham, MA, AEB) bidez egin ziren.

Hemen aipatzen diren zutabe eta aurre zutabe guztiak Vertex Technicsekoak (Thermo Fisher Scientific Inc., Waltham, MA, AEB) dira.

d) Direct identification of metals and other elements of interest.

- *Elemental Analyzer (EA).*

The EuroVector EA-3000 (EuroVector, Redavalle, Italy) Elemental Analyser (Figure 3.7) was employed for CHNS-O (carbon, hydrogen, nitrogen, sulphur, and oxygen) determination in soils, simultaneous analysis of C, H, N, S by combustion and O by pyrolysis. For the analysis of CHSN, the analyser operates according to the dynamic of flash combustion (TurboFlash™) of the sample, a fast and complete oxidation of the sample. The samples are weighted in tin capsules and introduced into the combustion reactor where with the proper amount of high purity oxygen and combustion catalysts, it is combusted at an approximate temperature of 1020°C. After combustion, the reaction gas products (CO₂, H₂O, NO_x, and SO₂) are carried by a helium flow to a copper reactor where excess O₂ is consumed (CuO) and NO_x products are converted to N₂. The products are carried through a packed GC column that provides the separation of the combustion gases and are detected by a thermal conductivity detector (TCD). The resulting signals, which are proportional to the number of eluted gasses, are analysed by the Callidus SW that automatically translates the signal to percentage content.

The process for determining the oxygen is basically the same but the capsules employed are of silver and higher temperatures are reached (1080 °C) in the absence of oxygen.

d) Metalen eta bestelako intereseko elementuen identifikazio zuzena.

- *Analizatzaile elementala (ingelesezko laburdura: EA).*

Lurzoruetako CHNS-O (karbonoa, hidrogenoa, nitrogenoa, sufrea eta oxigenoa) zehazteko EuroVector EA 3000 (EuroVector, Redavalle, Italia) EA-a (3.7 Irudia) erabili zen. C, H, N, S analisiak aldi bereko errekontzaren bidez egin ziren eta O-rena, aldiz, pirolisi bidez. CHSNren analisietarako, analizatzaileak laginaren flash errekontza-dinamikaren (TurboFlash™) arabera funtzionatzen du (laginaren oxidazio azkar eta osoa). Laginak eztauzko kapsuletan pisatzen dira eta errekontza-erreaktorean sartzen ziren. Bertan, purutasun handiko oxigeno eta errekontza-katalizatzaile kopuru egokiarekin, gutxi gorabehera 1020 °C inguruko tenperaturaren erretzen ziren. Errekontzaren ondoren, errekontzaren gas-produktuak (CO₂, H₂O, NO_x eta SO₂) helio-fluxu baten bidez kobrezko erreaktore batera garraiatzen dira. Bertan, gehiegizko O₂ (CuO) kontsumitzen da eta NO_x produktuak N₂ bihurtzen dira. Produktuak GC zutabe paketatutako baten bidez garraiatzen dira. Zutabe horrek errekontza-gasen bereizketa ematen du, eta eroankortasun termikoko detektagailu (ingelesezko *Thermal Conductivity Detector TCD*) baten bidez detektatzen dira. Ondoriozko seinaleak, saihesten diren gasen kopuruarekiko proportzionalak direnak, Callidus SWk aztertzen ditu, seinalea automatikoki portzentajezko edukira itzultzen duena.

Oxigenoa zehazteko prozesua funtsean berdina zen, baina erabilitako kapsulak zilarrezkoak dira eta tenperatura altuagoak (1080 °C-koak) lortzen dira oxigenorik ez dagoenean.

The calibration was prepared in 5 tin capsules packed with 5 acetanilide test samples that varied in mass. These masses were chosen to ensure that the concentration range expected in real samples was within the calibration range. Afterwards, real samples were introduced in tin capsules, weighed (approximately 0.5 g), and carefully packed.

Among the features of the samples, the most important is that it must be homogenous, pulverized as much as possible. Thus, the soil and efflorescence samples were previously sieved below 250 μm .

The full set of samples (calibration plus real) was placed in the auto-sampler for being periodically tipped into a vertical quartz reactor heated at 980°C with a constant flow of helium. A few seconds before introduction, the He stream is enriched with high purity oxygen. Nonetheless, the series is based on the TurboFlash™ Combustion Technology, a patented principle to inject a selected pressurized oxygen volume independently from carrier gas flow. The combustion gas mixture is driven through a tungsten oxide zone to achieve a complete quantitative oxidation followed by a reduction step in a copper zone where nitrogen oxides, sulphuric anhydride nitrogen, and sulphurous anhydride are reduced.

The resulting signals, which are proportional to the number of eluted gasses, are analysed by the Callidus SW. that automatically provides the report of the elemental composition of the samples.

Kalibrazioa 5 eztainu-kapsula paketatuetan prestatu zen, masan aldatzen ziren azetanilida-saiakuntzako 5 laginekin. Masa horiek benetako laginetan espero zen kontzentrazio-tartea kalibrazio-tartearen barruan zegoela bermatzeko aukeratu ziren. Ondoren, benetako laginak eztaizuzko kapsuletan sartu, pisatu (0,5 g inguru) eta kontu handiz ontziratu ziren.

Laginen ezaugarrien artean, garrantzitsuena da homogeneoa izan behar duela eta ahal den beste birrinduta egotea. Horrela, aztertutako luren eta efloreszentzien laginak 250 μm -tik beherakoak ziren.

Lagin-multzo osoa (kalibrazioa gehi lagin errealea) auto-lagingailuan jarri zen 980 °C-an berotutako kuartzoko erreaktore bertikal batean aldi behin iraultzeko, helio-fluxu konstantearekin. Sartu baino segundo batzuk lehenago, He fluxua purutasun handiko oxigenoarekin aberasten da. Hala ere, seriea TurboFlash™ errekuntza-teknologian oinarritzen da. Hau, gas eramailearen fluxua edozein dela ere, hautatutako oxigeno presurizatuaren bolumena injektatzen duen printzipio patentatu bat da. Errekuntza-gasen nahasketa tungsteno oxidoko eremu batetik bideratzen da oxidazio-kuantitatibo oso bat lortzeko. Ondoren, kobrezko eremu batean nitrogenoa oxidatzen da, non nitrogeno oxidoak, nitrogeno anhidrido sulfurikoak eta anhidrido sulfurosoak murrizten diren.

Emaitzetako seinaleak, gas garbituen kopuruarekiko proportzionalak direnak, Callidus SWak aztertzen ditu, laginen konposizio elementalaren txostena automatikoki emanez.

This equipment belongs to the Central Analysis Service of Biscay integrated in the General Research Services of the University of the Basque Country (SCAB, SGIker, UPV/EHU).

- Total Organic Carbon (TOC).

The total content of organic carbon, which reflects the demand for oxygen in organic matter, was established by a redox assessment²⁰. To this end, approximately 0,5 g of soil were taken, to which a dissolution of $K_2Cr_2O_7$ ($0,045 \text{ mol l}^{-1}$) and a tip of a spatula of Ag_2SO_4 were added to avoid interferences with chloride ions. Then, gradually, and as it was stirred, the concentrated H_2SO_4 was added, allowing it to react for 30 minutes. Finally, 10 ml of concentrated H_3PO_4 , distilled water (up to 100 ml) and a few drops of ferroine were added as indicator. After allowing the ambient temperature to be reached, the excess of $K_2Cr_2O_7$ (99.5% Panreac) which was added from a Metrhom autoburette (model Dosimat 665, Herisau, Switzerland) was titrated at 0,1 M of ammoniac ferrous sulphate (Panreac, pro analysis).

- Micro-Spectroscopy of X-ray fluorescence (μ -ED-XRF).

The portable X-ray micro-fluorescence device ArtTax μ -ED XRF (ArtTax, Röntec; currently Bruker AXS, Berlin, Germany) is equipped with a tripod that maintains the measuring system (X-ray source and detector), the CCD camera and position system (Figure 3.7). This design allows measuring not only on any kind of surfaces (vertically and horizontally) but also along a defined line or area.

Ekipamendu hori Euskal Herriko Unibertsitateko Ikerketa Zerbitzu Orokorretan (SCAB, SGIker, UPV/EHU) integratutako Bizkaiko Análisi Zerbitzu Zentralarena da.

- Karbono organiko totala (ingelesezko laburdura: TOC).

Materia organikoaren oxigeno-eskaria islatzen duen karbono organikoaren guztizko edukia erreodox balorazio baten bidez ezarri zen²⁰. Horretarako, gutxi gorabehera 0,5 g lurzoru hartu ziren, eta $K_2Cr_2O_7$ -ko disoluzio bat ($0,045 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) eta Ag_2SO_4 espatula punta bat gehitu zitzaizkien, kloruro ioiekiko interferentziak saihesteko. Ondoren, pixkanaka-pixkanaka eta irabiatzen zen bitartean, H_2SO_4 kontzentratua gehitu zen, 30 minutuz erreakzionatzen utziz. Azkenik, 10 ml H_3PO_4 kontzentratu, ur destilatua (100 ml-raino) eta ferroina tanta batzuk gehitu ziren adierazle gisa. Giro-tenperaturara iristen utzi ondoren, Metrhom autobureta batetik gehitu (Dosimat 665 modelo, Herisau, Suitza) zen gehiegizko $K_2Cr_2O_7$ (% 99,5 Panreac) sulfato ferroso amonikoaren (Panreac, pro analisis) 0,1 M disoluzioarekin baloratu zen.

- X izpien fluoreszentziaren mikroespektroskopia (ingelesezko laburdura: μ -ED-XRF).

X izpien mikrofluoreszentzia ArtTax μ -ED XRF (ArtTax, Röntec; gaur egun Bruker AXS, Berlin, Alemania) gailu eramangarriak neurketa-sistema (X izpien iturria eta detektagailua), CCD kamera (ingelesezko *Charge-Coupled Devices, CCD*) eta posizio-sistema mantentzen duen tripode bat dauka (3.7 Irudia). Diseinu horri esker, edozein azaleratan (bertikalki zein horizontalki) ez ezik, zehaztutako lerro edo eremu batean zehar ere

The measuring system is integrated and contains a low-power metal-ceramic-type MCBM 50X-ray tube with molybdenum anode (spot size 70x50 μm) as excitation source (working at a maximum voltage of 50 KV and a highest current of 0.6 mA) and a multi-capilar optical system X-ray producing a primary X radiation micro-spot with a very high intensity. X-rays are collimated by tantalum collimator with a diameter of 0.65 mm so the diameter of the beam on the sample's surface is 200 μm^2 . The detection system consists of a compact detector SDD XFlash[®] of high resolution thermoelectrically cooled Si-drift with an active area of 5 mm² and a beryllium window of 8 μm . The focus of the beam at the sample surface is provided with a CCD camera integrated in the measuring head. It gives an enlarged digital image of the sample zone (8x8 mm) and a red laser diode can control the exact position of the beam on the sample as well as the optimal focusing distance. A motor-driven XYZ positioning stage allows focusing on different parts of the sample.

The detector is calibrated regularly using the Cu and Sn K α lines on a bronze standard. The acquisition parameters are fixed at 1000 s at a voltage of 50 KV and a current of 0.6 mA.

These characteristics make the ArtTax μ -ED-XRF less sensitive to the detection of light elements. Thus, to detect lightweight elements such as Mg or Si a helium flow was used during the

neur daiteke.

Neurketa-sistema integratuta dago eta energia baxuko metalezko MCBM 50X izpien hodi bat du, eszitazio-iturri gisa (50 KV-ko gehienezko tentsioan eta 0,6 mA-ko korrante altuenean funtzionatzen du) molibdenozko anodoa duena (puntuaren neurria 70x50 μm -koa) eta intentsitate oso handiko X erradiazioko mikropuntu primario bat sortzen duen X izpien sistema optiko kapilar-aniztun bat duena. X izpiak 0,65 mm-ko diametroa duen tantalozko kolimatzaile baten bidez mugatzen dira, beraz, izpi-sortaren diametroa 200 μm^2 -koa da laginaren gainazalean. Detekzio-sistema SDD XFlash[®] detektagailu trinko bat da, Si-ren deribakoa, bereizmen handikoa, termoelektrikoki hoztua, 5 mm²-ko eremu aktibo batekin eta 8 μm -ko berilio-leiho batekin. Izpi-sortarekin laginaren gainazalean fokuratzeko, neurketa-buruan integratutako CCD kamera bat erabiltzen da. Laginaren eremuaren irudi digital zabaldua ematen du (8x8 mm) eta diodo-laser gorri batek laginaren gainean izpiaren kokapen zehatza kontrola dezake, baita fokatzeko distantzia optimoa ere. Motorrez gidatutako XYZ posizionamendu-platina motorizatu batek laginaren hainbat zati fokuratzeko aukera ematen du.

Detektagailua erregularitasunez kalibratzen da brontzezko patroi batean Cu-ren eta Sn-ren K α lerroak erabiliz. Eskuratzeko-parametroak 1000 s-tan, 50 KV-ko tentsioan eta 0,6 mA-ko korrontean finkatzen dira.

Ezaugarri horiek direla eta, ArtTax μ -ED-XRF ez da hain sentikorra elementu arinak detektatzeko. Horrela, Mg edo Si bezalako elementu arinak detektatzeko neurketetan

measurements. The instrument data-handling is performed by the Windows-based ArtTax software 4.9.13.2 (Intax GmbH, Bruker AXS, Berlin, Germany).

- **Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (SEM-EDS).**

To perform the determination of the elemental composition of such areas, an X-Max Energy Dispersive X-Ray Spectrometer (Oxford Instruments, Abingdon, Oxfordshire, UK) is connected to the SEM. Imaging and analysis has been often conducted directly on uncoated samples (Figure 3.7).

The elemental composition and mapping obtained with the EDS are analysed with Microanalysis Suite INCA 4.13 software (Oxford Instruments, Abingdon, Oxfordshire, UK).

This equipment belongs to the Laboratory Coupled Analysis Spectroscopies (LASPEA) integrated in the General Research Services of the University of the Basque Country (SGIker, UPV/EHU).

e) Direct molecular characterization.

- **Renishaw RA 100 Raman analyser.**

It is equipped with a Raman diode laser with a 785 nm excitation wavelength and a Peltier cooled research-grade CCD detector for high sensitivity measurements (Figure 3.9a). The rated power of the source laser is 150 mW and a series of neutral density filters allows working at 100% or reduce the power to 10% or 1% of the nominal value. However, the laser intensity on

helio-fluxu bat erabili zen. Datuen maneia Windowsen oinarritutako ArtTax 4.9.13.2 softwareak egiten du (Intax GmbH, Bruker AXS, Berlin, Alemania).

- **X izpien energia dispertsiboaren espektroskopiari akoplatutako ekorketa bidezko mikroskopia elektronikoa (ingelesezko laburdura: SEM-EDS).**

Intereseko eremuen konposizio elementala zehazteko, SEMera (Ekorketa Bidezko Mikroskopia Elektronikoa, ingelesezko *Scanning Electron Microscope, SEM*) konektatuta dagoen Energia Dispertsiboaren X-Max X izpien espektrometro (Oxford Instruments, Abingdon, Oxfordshire, EB) bat erabili zen (3.7 Irudia). Askotan irudiak eta analisiak zuzenean egin ziren estaldura metalikorik gabeko laginetan.

EDSarekin lortutako konposizio elementala eta mapak Microanalysis Suite INCA 4.13 softwarearekin aztertu ziren (Oxford Instruments, Abingdon, Oxfordshire, EB).

Ekipamendu hori Euskal Herriko Unibertsitateko Ikerketa Zerbitzu Orokorretan (SGIker, UPV/EHU) integratutako Analisi Akoplatuko Espektroskopien Laborategikoa (LASPEA) da.

e) Zuzeneko karakterizazio molekularra.

- **Renishaw RA 100 Raman analizatzailea.**

785 nm-ko luzera duen eszitazio-uhineko Raman diodozko laser batez eta sentsibilitate handiko neurketetarako hoztutako Peltier ikerketa-mailako CCD (ingelesezko *Charge-Coupled Devices, CCD*) detektagailu batez hornituta dago (3.9 Irudia). Laser iturriaren potentzia nominala 150 mW-koa da eta dentsitate neutroko iragazki batzuek aukera ematen dute %100ean lan

the sample surface is always less than 50 mW to avoid thermal decomposition or alteration. A micro-video camera controlled by a joystick is placed on a tripod assisting the focus of the laser beam on areas between 10 and 200 μm . Long range type microscope objectives are placed in the microprobe magnifying the image 4X, 20X or 50X.

To ensure analytical quality of the Raman spectra, the device is regularly calibrated using internal calibration source (Ne lamp) and the frequent calibration is performed with the 520.5 cm^{-1} line of a silicon chip.

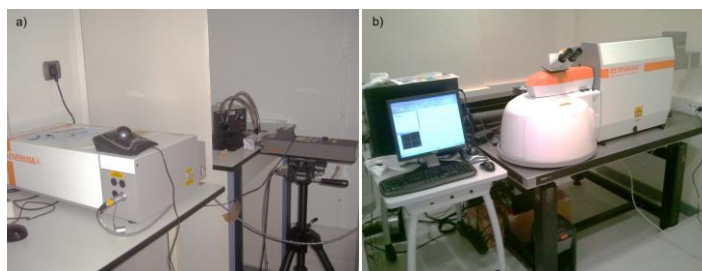


Figure 3.9 (a) RA100 Raman and (b) inVia confocal Raman microscope. / 3.9 Irudia (a) RA100 Ramana and (b) inVia Raman mikroskopia konfokala.

Raman spectra are obtained with a spectral resolution of 4 cm^{-1} in the range $200\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$ (the allowed spectral range goes up to 4000 cm^{-1}). To provide the best signal-to-noise ratio both the integration times and spectra accumulations were varying according to the characteristics of the sample. The acquisition of Raman spectra was made through the Windows®-based Raman Environment software WiRE™, versions 2.0 and 3.0 (Renishaw, Gloucestershire, UK), whereas for the analysis and processing the Omnic software 7.2 (Nicolet Instrument. Inc., Madison, WI, USA) was also used. The mineralogical identification of the

egiteko edo potentzia balio nominalaren % 10era edo % 1era murrizteko. Hala ere, laginaren gainazalera heltzen zen laserraren intentsitatea 50 mW-tik beherakoa izan da beti deskonposizio edo alterazio termikoak saihesteko. Laser izpia $10\text{ }\mu\text{m}$ eta $200\text{ }\mu\text{m}$ bitarteko eremuetan fokatzea ahalbidetzen duen joystick bidez kontrolatutako bideo-mikrokamera tripode baten gainean jarrita dago. Irudiak 4X, 20X edo 50X handitzeko irismen luzeko mikroskopia objektiboak jartzen dira mikrozundan.

Raman espektroaren kalitate analitikoak bermatzeko, gailua barne-kalibrazioko iturri bat erabiliz (Ne-lanpara) eta siliziozko txip baten $520,5\text{ cm}^{-1}$ -eko lerroarekin kalibratzen zen erregulariki.

Ramanen espektroak 4 cm^{-1} -eko espektro bereizmenarekin lortzen dira $200\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$ tartean (baimendutako espektro-tartea 4000 cm^{-1} -eraino igotzen da). Seinale/zarata erlazio onena emateko, bai integrazio-denborak bai espektroen metaketak aldatu egin ziren laginaren ezaugarrien arabera. Raman espektroen eskuratzeak Windows®, 2.0 eta 3.0 bertsioetan oinarritutako (Renishaw, Gloucestershire, EB) *Raman Environment WiRE™* softwarearen bidez egin ziren. Analisisirako eta prozesamendurako, aldiz, Omnic 7.2 softwarea (Nicolet Instrument). Inc., Madison, WI, AEB) erabili zen. Espektroen identifikazio

spectra was performed by comparison with spectra from an in-house library as well as commercially available spectral libraries¹⁴⁻¹⁷.

To perform the spectroscopic analysis of soils (the rest matrixes were not pre-treated), a few milligrams of the sieved samples were set in a non-Raman active bed and extended along it for their measurement. Several spectra were obtained in different points of the same sample by focusing on different grains at a micron level. This procedure was repeated several times until a proper characterization is done. At least five Raman spectra were considered necessary to be collected for each mineral phase to claim its presence. Thus, the reported results may be considered representative of the mineral phases present in the samples. This premise was applied to all the Raman measurements carried out, regardless of the measurement instrument¹.

- Renishaw inVia confocal Raman microscope.

This instrument is attached to a Leica DMLM microscope which allows the use of short distance objectives (magnifying 5X, 20X, 50X, and 100X) and long-distance objectives (50X magnify). The system is equipped with three excitation lasers and a CCD detector cooled by the Peltier effect (Figure 3.9b). The characteristics of each laser are:

mineralogikoa barne-liburutegi (taldeak eratutako liburutegi propioa) bateko espektroekin eta merkatuan eskuragarri dauden espektro-liburutegiekin alderatuta egin zen¹⁴⁻¹⁷.

Lurzoruen analisi espektroskopikoa egiteko (gainerako matrizeak ez zuten aurretratamendurik izan), bahetutako laginen miligramo batzuk Raman aktiboa ez zen oinarri batean sakabanatu ziren. Mikro-mailako pikor desberdinetan zentratuz hainbat espektro lortu ziren lagin bakoitzeko. Prozedura hori hainbat aldiz errepikatu zen karakterizazio egokia egin zela ziurtatu arte. Fase mineralen presentzia baieztatzeko bakoitzerako gutxienez bost Raman espektro biltzea beharrezkotzat jo zen. Beraz, jakinarazitako emaitzak laginetako fase mineralen adierazgarritzat har daitezke. Premisa hori, egindako Raman neurketa guztiei aplikatu zitzairen, neurketa-tresna edozein dela ere¹.

- Renishaw inVia Raman mikroskopio konfokala.

Tresna hau Leica DMLM mikroskopio (Leica Microsystems, Wetzlar, Alemania) batera akoplatuta dago, eta distantzia laburreko objektiboak (5X, 20X, 50X eta 100X gehikuntzakoak) eta distantzia luzeko objektiboak (50X handitzea) erabiltzea ahalbidetzen du. Sistemak hiru eszitazio-laser eta Peltier efektuz hoztutako CCD detektagailu bat ditu (3.9b Irudia) Laser bakoitzaren ezaugarri orokorrak hauek dira:

¹ Some kind of samples (i.e. sediments, soils) require the removal of the organic content for obtaining good spectra of the inorganic mineral phases, but in our case, it was not necessary. Photobleaching was not applied for reducing the fluorescence or for gathering good signal-to-noise ratios. / ¹ Lagin batzuek (adibidez, sedimentuek eta lurzoruek) eduki organikoa kentzea eskatzen dute mineral ez-organikoen espektro onak lortu ahal izateko, baina gure kasuan ez zen beharrezkoa izan. Fluoreszentzia murrizteko edo seinale-zarata ratio onak lortzeko helburuz ez zen fotozuriketa aplikatu.

- i. A He-Cd gas laser of 325 nm (Kimmon Koha Co., Ltd Japan). The laser has a nominal power at the source of 20 mW, being the maximum power on the sample of 10 mW. The holographic net is of 2400 lines mm^{-1} .
- ii. Ar-ion gas laser of 514 nm (Modu-Laser, USA). The nominal power at the source is of 50 mW and the maximum power on the sample of 20 mW. The holographic net is of 1800 lines mm^{-1} was used.
- iii. A diode solid-state laser of 785 nm (Torsana Laser Technologies, Denmark). The nominal power at the source is of 350 mW and on the sample of 20 mW at most. In this case, the holographic net is of 1200 lines mm^{-1} .

In all cases the power can be lowered to a minimum of 5·10⁻⁸% to avoid photodecomposition of the samples. Quality assurance of the Raman spectra is ensured by internal calibration and by manual calibration of the 520.5 cm^{-1} line of a silicon chip. This was made at the beginning of each measurement day and regularly during measurements.

Though 514 nm and 785 nm lasers were regularly used in the studied matrixes, most of the spectra were acquired with a Leica 50x N Plan (0.75 aperture) long range objective but for the visualization and focusing, Leica 5x N Plan (0.12 aperture) and 20x N Plan EPI (0.40 aperture) objectives were used. The spatial resolution for the 50X objective is 2 μm . For the focusing and searching of the points of interest, the microscope implements a Prior Scientific motorised stage (XYZ) with a joystick.

Samples were scanned using a SynchroScan™

- i. 325 nm-ko He-Cd gas-laser bat (Kimmon Koha Co., Ltd Japonia). Laserrak 20 mW-ko potentzia izendatua du iturrian, eta laginaren gaineko potentzia maximoa 10 mW-koa da. Sare holografikoa 2400 lerro· mm^{-1} -ekoa da.
- ii. 514 nm-ko Ar-ioiko gas laserra (Modu Laser, AEB). Laserraren iturriko potentzia izendatua 50 mW-koa da, eta laginaren gaineko potentzia maximoa 20 mW-koa. Sare holografikoa 1800 lerro· mm^{-1} -ekoa da.
- iii. 785 nm-ko egoera solidoko diodozko laserra (Torsana Laser Technologies, Danimarka). Iturriko potentzia izendatua 350 mW-koa da, eta laginaren gaineko potentzia maximoa 20 mW-koa. Kasu honetan, sare holografikoa 1200 lerro· mm^{-1} -ekoa da.

Kasu guztietan, potentzia % 5·10⁻⁸ minimora murriztu daiteke, laginen fotodeskonposizioa saihesteko. Raman espektroaren kalitatea barne-kalibrazioaren eta siliziozko txip baten 520,5 cm^{-1} -eko lerroaren eskuzko kalibrazioaren bidez bermatzen da. Hau neurketa egun bakoitzaren hasieran eta neurketetan zehar aldizka tartekatuz, egin zen.

Aztertutako matrizeetan 514 nm-ko eta 785 nm-ko laserrak erregulartasunez erabili baziren ere, espektro gehienak Leica 50x N Plan (0,75 irekierakoa) irismen luzeko objektibo batekin eskuratu ziren. Halere, bistartzeko eta fokuratzeko, Leica 5x N Plan (0,12 irekierakoa) eta 20x N Plan EPI (0,40 irekierakoa) objektiboak erabili ziren. 50X objektiboaren espazio-bereizmena 2 μm -koa da. Interesguneak bilatzeko eta fokatzeko, mikroskopiaok *Prior Scientific* deritzon joystick bidez maneiatzen den oinarri motorizatu bat (XYZ) inplementatzen du.

Laginak SynchroScan™ delako modua erabiliz

mode between 140 cm^{-1} and varying maximum at a spectrum resolution of about 1 cm^{-1} . At this point it should be highlighted that though the allowed spectral range goes up to 4000 cm^{-1} , the quality of the spectra may not be good enough depending on the laser employed (i.e., with the 785 nm laser the detector losses quantum efficiency in the range $300\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$). The acquisition time and the number of accumulations varied depending on the sample to obtain the best signal-to-noise ratios. Calibrations of the spectrometers were done at the beginning of each measurement day and regularly using the 520.5 cm^{-1} line of silicon.

The Windows®-based Raman Environment software WiRE™, versions 2.0 and 3.2 (Renishaw, Gloucestershire, UK) allows both instrument control and processing of collected data. The Omnic software 7.2 (Nicolet Instrument. Inc., Madison, WI, USA) was used for the rectification. Spectral analyses were performed by comparison with spectra from an in-house library as well as commercially available spectral libraries¹⁴⁻¹⁷.

○ **Raman images with Renishaw inVia confocal Raman microscope.**

The two main methods of collecting the spectral data to generate these images are Raman mapping and Raman imaging.

- **Raman mapping**: it enables to visualize the type and distribution of components within a sample.

The methods available were:

- i. **Point-by-point mapping**: The laser is

eskaneatu ziren, 140 cm^{-1} -etik abiatu eta maximo aldakor artean, gutxi gorabehera 1 cm^{-1} -eko espektro-bereizmenarekin. Puntu horretan, azpimarratzekoa da baimendutako espektro tartea 4000 cm^{-1} -era iristen den arren, espektroen kalitatea agian ez dela behar bezain ona izango erabilitako laserraren arabera (adibidez, 785 nm laserrarekin detektagailuak eraginkortasun kuantikoa galtzen du $300\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ tartean). Eskuratzeko denbora eta metatze-kopurua aldatu egin ziren laginaren arabera, seinale-zarata erlazio onenak lortzeko. Espektrometroen kalibrazioak neurketa- gun bakoitzaren hasieran eta neurketen bitartean, erregulartasunez tartekatuz, egin ziren $520,5\text{ cm}^{-1}$ -eko silizio-lerroa erabiliz.

Windows® 2.0 eta 3.2 bertsioetan oinarritutako *Raman Environment* WiRE™ softwareak (Renishaw, Gloucestershire, EB) tresna kontrolatzeko eta bildutako datuak prozesatzeko aukera ematen du. Zuzenketak egiteko Omnic 7.2 softwarea (Nicolet Instrument. Madison, WI, AEB) erabili zen. Analisi espektralak liburutegi propio bateko espektroekin eta merkatuan eskuragarri dauden liburutegi espektraekin alderatuta egin zen¹⁴⁻¹⁷.

○ **Raman irudiak Renishaw inVia Raman mikroskopio konfokalarekin.**

Datu espektralak biltzeko erabiltzen diren bi metodo nagusiak Raman mapak eta Raman irudiak dira.

- **Raman mapak**: lagin baten barruan dauden osagaien mota eta banaketa bistaratzeko aukera ematen du.

Hauetako ziren eskura zeuden metodoak:

- i. **Puntuz-puntuko mapak**: Laserra puntu

focused to a spot. A motorised stage moves the sample under the laser. Spectra are sequentially acquired from an array of sample points spanning the defined region of interest.

- ii. *Line focus mapping (Renishaw's StreamLine™)*: This is similar, but the laser illuminates a line on the sample, rather than a spot. Repeated maps were carried out methodically varying parameters including the spectral acquisition time and step size.

The quality of the measurements was assured by means of an internal calibration and a periodical calibration with a silicon chip. Instrument control, pre-processing and data analysis were performed with the Windows®-based Raman Environment software WiRE™, versions 2.0 and 3.2 (Renishaw, Gloucestershire, UK).

Spectral analyses were performed by comparison with spectra from an in-house library as well as commercially available spectral libraries¹⁴⁻¹⁷. The Omnic software 7.2 (Nicolet Instrument. Inc., Madison, WI, USA) and WiRE™ 3.0 (Renishaw, Gloucestershire, UK) were used to process them.

- *Raman image*: Compared to the classical image, the one that may be get with a digital camera where each image pixel is a combination of the three basic colours (RGB; red, green, and blue), chemical imaging brings the chemical information that is featuring in the type of spectra that is

batean fokatzen da. Motordun platina batek laser azpian mugitzen du lagina. Espeketroak sekuentzialki eskuratzen dira zehaztutako intereseko eskualdea hartzen duten lagin-puntuen multzo batetik abiatuta.

- ii. *Lerro-fokuaren mapak (Renishaw-ren StreamLine™)*: Hau aurrekoaren antzekoa da, baina laserrak lagineko puntu bakar baten orde, lerro bat argitzen du. Mapa errepikatuak egin ziren, parametroak metodikoki aldatuz, espektra eskuratzeko denbora eta pasabidearen (edo pausuen) tamaina barne.

Neurketen kalitatea, barne-kalibrazio baten bidez eta siliziozko txip bidezko aldizkako kalibrazio baten bidez bermatu zen. Tresnaren kontrola, aurreprozesamendua eta datuen analisisa Windows® WiRE™, 2.0 eta 3.2 bertsioetan oinarritutako *Raman Environment* softwarearekin egin ziren (Renishaw, Gloucestershire, EB).

Analisi espektralak liburutegi propio bateko espektroekin eta merkatuan eskuragarri dauden liburutegi espektraekin alderatuta egin zen¹⁴⁻¹⁷. Zuzenketak egiteko Omnic 7.2 softwarea (Nicolet Instrument. Madison, WI, AEB) erabili zen.

- *Raman irudia*: Kamera digital batekin jaso daitezkeen irudi klasikoarekin (non irudiaren pixel bakoitza oinarritzko hiru koloreen konbinazio bat den, gorria, berdea eta urdina. Ingelesezko *Red, Green, Blue, RGB*) alderatuta, irudi kimikoek neurtzen den espektra mota bereizgarriari buruzko informazio kimikoa

measured. This way, what we have can be a Raman spectrum, from 4000 to 400 cm^{-1} with a measurement at every 4 cm^{-1} .

The quality of the measurements was assured by means of an internal calibration and a periodical calibration with a silicon chip. Data acquisition was done using the WiRE 3.2 software package (Renishaw, Gloucestershire, UK). Regarding the image analysis, two procedures were used:

- i. *Principal Component Analysis (PCA)*: It decomposes the data table in a bilinear model of latent variables called Principal Components.
- ii. *Multivariate Curve Resolution (MCR)*: The MCR-ALS procedure was used to estimate the concentration and pure spectra profiles for each spectroscopically active component present in the samples.

Data treatment was always performed using MATLAB (version 7.0, MathWorks, Natick, MA, USA), and the PLS toolbox (version 7.0), and MIA program (version 2.8), all from Eigenvector Res. Inc. WA (USA).

This equipment belongs to the Laboratory Coupled Analysis Spectroscopies (LASPEA) integrated in the General Research Services of the University of the Basque Country (SGIker, UPV/EHU).

ematen dute. Horrela, 4 cm^{-1} -ero neurtutako 400 cm^{-1} -etik 4000 cm^{-1} -era doan Raman espektro bat izan daiteke.

Neurketen kalitatea barne-kalibrazio baten bidez eta siliziozko txip batekin egindako aldizkako kalibrazio baten bidez ziurtatu zen. Datuak eWiRE 3.2 software-paketearen (Renishaw, Gloucestershire, EB) erabiliz eskuratu ziren. Irudien analisari dagokionez, bi prozedura erabili ziren:

- i. *Osagai nagusien analisia (ingelesez Principal Component Analysis, PCA)*: Datuen taula Osagai Nagusiak izeneko ezkutuko aldagaien eredu bilineal batean deskonposatzen du.
- ii. *Kurba Aldeaniztunaren Ebazpena (ingelesez Multivariate Curve Resolution, MCR)*: MCR-ALS (Aldagai anitzeko kurben bereizmena - Txandakako gutxieneko karratuak; ingelesez *Multivariate Curve Resolution-Alternating Least Squares, MCR-ALS*) prozedura erabili zen laginetan dagoen osagai espektroskopiko aktibo bakoitzaren kontzentrazioa eta espektro-puruen profilak zenbateteko.

Datuen tratamendua Eigenvector Research Inc.-enak diren (WA, AEB) MATLAB (7.0 bertsioa, MathWorks, Natick, MA, AEB), PLS tresna-kutxa (7.0 bertsioa), eta MIA programa (2.8 bertsioa) erabiliz egin zen beti.

Ekipamendu hori Euskal Herriko Unibertsitateko Ikerketa Zerbitzu Orokorretan (SGIker, UPV/EHU) integratutako Analisi Akoplatuko Espektroskopien Laborategikoa (LASPEA) da.

f) Hyphenated technique.

- Structural and Chemical Analyzer (SCA).

Renishaw has developed the structural and chemical analyser (SCA) for SEM, which is a novel accessory combining the imaging advantages of SEM with the analytical capabilities of optical spectroscopy.

First, dried samples (soils and lichens) were mounted on clean aluminium stubs with double-sided adhesive graphite tape and in the case of the lichens, coated with gold by means of an Emitech K550X sputter-coater until a 20 nm layer was formed to minimize charging effects under SEM imaging conditions.

Specimens were observed in a Carl Zeiss EVO-40 SEM equipped with an Oxford Instrument X-Max EDS (Oxford Instruments, Abingdon, Oxfordshire, UK). The microscope conditions for recording the morphological information were high vacuum mode, wolfram hot electron emission, and an acceleration voltage of 30 KV. For recording the analytical signal for EDS, the conditions were the variation of probe current between 180 and 400 pA, a work distance of 8.5 mm, and an X-ray acquisition time of 250 s, in the same microscope conditions described above.

The Raman measurements were performed employing an excitation wavelength of 514 nm (Modu-Laser) with a nominal power at the source of 50 mW, being the maximum power at the sample of 20 mW. The Raman microscope is

f) Teknika bateratuak.

- Analizatzaile estruktural eta kimikoa (ingelesezko laburdura: SCA).

Renishaw SEMerako analizagailu estruktural eta kimikoa (ingelesezko *Structural and Chemical Analyzer, SCA*) garatu du. Hau, SEMaren irudi-abantailak espektroskopia optikoaren gaitasun analitikoekin konbinatzen dituen osagarri berritzailea da.

Lehenik eta behin, lagin lehorrak (zoruak eta likenak) aluminiozko zorro garbien gainean muntatu ziren alde-biko grafitozko zinta itsaskorrekarekin. Likenen kasuan, SEM irudi-baldintzetan karga-efektuak minimizatzeko, Emitech K550X hautsezkatze katodiko baten bidez urrez estaldu ziren harik eta 20 nm-ko geruza bat osatu arte.

Aleak Oxford X-Max EDS (Oxford Instruments, Abingdon, Oxfordshire, EB) batekin hornitutako Carl Zeiss EVO-40 SEM batean ikusi ziren. Mikroskopia informazio morfologikoa erregistratzeko zituen baldintzak hauek izan ziren: hutsarte handiko modua, tungstenozko elektroien beroen igorpena eta 30 KV-ko azelerazio-tentsioa. EDSaren seinale analitikoa erregistratzeko, baldintzak hauek izan ziren: 180 pA eta 400 pA arteko zundaren korrontearen aldakuntza, 8,5 mm-ko lan-distantzia, eta 250 s-ko X izpien eskuratze-denbora, arestian deskribatutako mikroskopia-baldintza berberetan.

Raman neurketak 514 nm-ko (Modu-Laser) eszitazio-uhin bat erabiliz egin ziren 50 mW-ko potentzia izendatuarekin eta laginean 20 mW-ko gehieneko potentziarekin. Raman mikroskopia SCA interfazera zuntz optikoekin konektatuta

connected to the SCA interface with optical fibers. Thus, the power of the laser is attenuated reducing the possibility of photo-decomposition processes. Raman spectra were acquired between 150 and 2000 cm^{-1} , with a spectral resolution of 1 cm^{-1} . In all cases, the integration time was 30 s and the number of accumulations was fixed on 10 to enhance the signal-to-noise ratio.

Calibrations of the spectrometers were done at the beginning of each measurement day and regularly using the 520.5 cm^{-1} line of silicon. The WiRE software versions 2.0 and 3.2 (Renishaw, Gloucestershire, UK) allows both instrument control and processing of collected data. The Omnic software 7.2 (Nicolet Instrument. Inc., Madison, WI, USA) was also used for the rectification. Spectral analyses were performed by comparison with spectra from an in-house library as well as commercially available spectral libraries¹⁴⁻¹⁷.

dago. Horrela, laserraren indarra arinduz fotodeskonposizio prozesuen aukera murrizten da. Raman espeketroak 150 cm^{-1} eta 2000 cm^{-1} artean lortu ziren, 1 cm^{-1} -eko espeketro bereizmenarekin. Kasu guztietan, integrazio denbora 30 s-koa izan zen, eta metaketa kopurua 10ean finkatu zen seinale-zarata erlazioa hobetzeko.

Raman espeketroaren kalitatea siliziozko txip baten 520,5 cm^{-1} -eko lerroaren eskuzko kalibrazioaren bidez bermatzen da. Hau neurketa egun bakoitzaren hasieran eta neurketetan zehar aldizka tartekatuz, egin zen. Tresnaren kontrola, aurreprozesamendua eta datuen analisisa Windows® WiRETM, 2.0 eta 3.2 bertsioetan oinarritutako *Raman Environment* softwarearekin egin ziren (Renishaw, Gloucestershire, EB). Zuzenketak egiteko Omnic 7.2 softwarea (Nicolet Instrument. Madison, WI, AEB) erabili zen. Analisi espektralak liburutegi propio bateko espeketroekin eta merkatuan eskuragarri dauden liburutegi espektralekin alderatuta egin zen¹⁴⁻¹⁷.

REFERENCES. / ERREFERENTZIAK.

- (1) Karrantza Harana. Departamento de Medio Ambiente, Planificación Territorial y Vivienda. Gobierno Vasco. Homepage: www.ingurumena.ejgv.euskadi.eus/
- (2) Mineralogía Topográfica Ibérica. MTI. Homepage: <http://www.mtiblog.com/>
- (3) Karrantzako Udaletxea. Homepage: <http://www.karrantza.org/es-ES/Paginas/default.aspx>
- (4) Museo de la Minería del País Vasco. Homepage: <http://www.meatzaldea.eus/>
- (5) Dulanto, D. *Soplados de la Mina Txomin* 2013. Blog: <http://descendedor.blogspot.com.es/>
- (6) Boletín Oficial del Estado de 19 de diciembre de 1962. BOE-303-17937. Homepage: <http://boe.es>
- (7) Boletín Oficial del Estado de 31 de octubre de 2003. BOE-B-2003-305089. Homepage: <http://boe.es>
- (8) Puch, C. *Atlas de las grandes cavidades españolas*. Ed. Espeleo Club de Gracia, Barcelona, España. 1987, 496 pp.
- (9) Baltuille, J.M.; López, M.T.; Nuño, C.; Robador, A.; González, M.I.; Vicuña, J.C.; Muñoz, L.; Franco, A. Mapa de rocas y minerales industriales de la Cuenca Vasco-Cantábrica. Escala 1:200.000. (Memoria y mapa). EVE, MCI and IGME, Madrid, España. 2009, 296 pp.
- (10) Velasco, F.; Herrero, J.M.; Gil, P.P.; and Alvarez, L., Yusta, I. Book chapter: *Sediment-hosted Zn-Pb ores*. Book: *Sediment-Hosted Zn-Pb Ores* Ed. Fontboté and Boni, Berlin, Germany. 1994, 10, 471 pp.
- (11) Grandía, F.; Canals, À.; Cardellach, E.; Banks, D.A.; Perona, J. *Econ. Geol.* 2003, 98, 1387-1411.
- (12) Agencia Vasca de Meteorología. Homepage: www.euskalmet.net
- (13) Dpto de Ordenación del Territorio y Medio Ambiente. Dirección de aguas. *Estudio de evaluación de los recursos hídricos totales en el ámbito de la CAPV. Síntesis*. Ed. Gobierno Vasco, País Vasco, España. 2003, 29 pp.
- (14) Castro, K.; Pérez-Alonso, M.; Rodríguez-Laso, M. D.; Fernández, L. A.; Madariaga, J. M. *J. Anal. Bioanal. Chem.* 2005, 382, 248-258.
- (15) Pérez-Alonso, M.; Castro, K.; Madariaga, J. M. *J. Anal. Chim. Acta.* 2006, 571, 121-128.
- (16) Maguregui, M.; Prieto-Taboada, N. Trebolazabala, J.; Goienaga, N.; Arrieta, N.; Aramendia, J.; Gómez-Nubla, L.; Sarmiento, A.; Olivares, M.; Carrero, J. A.; Martínez-Arkarazo, I.; Castro, K.; Arana, G.; Olazabal, M. A.; Fernández, L. A.; Madariaga, J. M. *Chemch, First International Congress Chemistry for Cultural Heritage*. 2010, 201:169.
- (17) Downs, R. T. *RRUFF. Program and Abstract of the 19th General Meeting of the International Mineralogical Association in Kobe, Japan*. 2006; 003:13. Database homepage: <https://rruff.info/>
- (18) Food and Agriculture Organization of the United Nations. FAO. *Soil Bull.* 1984, 10, 1-275.
- (19) Carrero, J. A.; Goienaga, N.; Barrutia, O.; Artetxe, U.; Arana, G.; Hernández, A.; Becerril, J. M.; Madariaga, J. M. *Highway and urban environment*. Ed. Springer Dordrecht, New York, USA. 2010. 416 pp.

Chapter 4 / 4. Kapituluua

LITHOLOGY: PARENT MATERIAL /

LITOLOGIA: ARROKA AMA

"There is nothing noble in being superior to your fellow man; true nobility is being superior to your former self."

Ernest Hemingway (1899-1961).

Subchapter 4.1 /
4.1 Azpikapitulua

Lithogenic Source of Metals and Metalloids /
Metalen eta Metaloideen Iturri Litologikoa

"The experimenter who does not know what he is looking for will not understand what he finds".

Claude Bernard (1813-1878)

4.1.1 INTRODUCTION.

In response to different suggestions from the mineralogical community that asked for a new definition of a mineral, which must be compatible with recent technological advances, the International Mineralogical Association (IMA) Commission on New Minerals and Mineral Names (CNMMN) promulgated a discussion over a period of several years. According to Ernest H. Nickel ¹, *“In general terms, a mineral is an element or chemical compound that is normally crystalline and that has been formed as a result of a geological processes.”*

The definition is not retroactive and, thus, the substances that nowadays fall outside the scope of the definition are not automatically discredited. This is the case of any new substances known only from being found crystallized on weathered man-made matrices (i.e., smelter slags, mortar rubble), which since the mid-1990s are no longer included as minerals. This distinction is based on the notion that the influence of Man has had too much involvement in their formation because the matrix is itself also man-made ^{1, 2}.

Minerals occur in a wide array of geological settings. Many are present as essential constituents of rocks (rock-forming minerals or primary minerals) while others are found concentrated in minerals deposits (secondary minerals) ^{3, 4}.

Rocks are divided into three main categories: igneous, metamorphic, and sedimentary; categories these that at the same time are

4.1.1 SARRERA.

Mineralogia-komunitatearen iradokizun batzuei erantzunez, zeinak duela gutxiko aurrerapen teknologikoekin bateragarria izan behar zuen mineralaren definizio berri bat eskatzen zuen, Mineralogiaren Nazioarteko Elkarteak (IMA, ingelesezko *International Mineralogical Association* siglengatik), Mineral Berrien eta Mineralen Izenen Batzordeak (CNMMN ingelesezko *Commission on New Minerals and Mineral Names* delakotik eratorria), eztabaida bat aldarrikatu zuen zenbait urtetan zehar. Ernest H. Nickelen hitzetan ¹, *“In general terms, a mineral is an element or chemical compound that is normally crystalline and that has been formed as a result of geological processes.”*

Definizioa ez da atzeraeraginezkoa, eta, beraz, gaur egun definizioaren eremutik kanpo geratzen diren substantziak ez dira automatikoki ezeztatzen. Hori da, hain zuzen ere, gizakiek eratutako matrizeetan (adibidez, galdaketa-zepetan, mortero-hondakinetan) kristalizatutako substantzia berrien kasua. Horiek 90eko hamarkadaren erdialdetik ez dira mineralizat hartzen. Bereizketa horren oinarria da gizakiaren eragina gehiegi inplikatu dela haien eraketan, matrizea bera ere gizakiak eratua delako ^{1, 2}.

Mineralak leku geologiko askotan agertzen dira. Asko arroken funtsezko osagai gisa agertzen dira (harkaitz-formazioko mineralak edo mineral primarioak), eta beste batzuk, berriz, mineral-metaketetan (bigarren mailako mineralak) kontzentratuta ^{3, 4}.

Arrokak hiru kategorian nagusitan banatzen dira: igneoa, metamorfikoa eta sedimentarioa. Kategorian horiek, aldi berean, are gehiago

subdivided further using internationally agreed definitions and terminologies. As an attempt to provide a clearer picture of the geological processes that formed them, the following classification is suitable^{3,4}:

a. Rock-forming minerals:

- Igneous minerals.
- Metamorphic minerals.
- Meteorite minerals.
- Sedimentary minerals.

b. Ore deposits:

- Hydrothermal minerals.
- Supergene minerals.

Due to its relationship with the research topic, this subchapter will only delve into the characteristics of the local sedimentary rock and the supergene (secondary)⁵ minerals, avoiding further information of the rest of the classes previously mentioned. Considering that the geological features and some aspects of stratigraphy, sedimentary model, diagenetic transformations, as well as other hydrothermal mineralizing processes that gave rise to deposits of base metals are of relevance, they are deeply reviewed in the Appendix. However, a summary is given in the following lines to better understand the scenario we are dealing with.

4.1.1.1 Geological setting.

a. Rock forming sedimentary minerals.

Karrantza fault is located towards the western margin of the Basque-Cantabrian Basin. It is principally a Cretaceous-Paleogene sedimentary basin bounded by Paleozoic massifs and deep faults stacked and deformed along 230 million years⁶. It comprises the Asturian Paleozoic

banatzen dira nazioartean adostutako definizioak eta terminologiak erabiliz. Haiek osatu zituzten prozesu geologikoen irudi argiagoa eskaintzeko ahalegin gisa, honako sailkapen hau egokia litzateke^{3,4}:

a. Harkaitzak eratzen dituzten mineralak:

- Mineral igneoak.
- Mineral metamorfikoak.
- Mineral meteoritikoak.
- Mineral sedimentarioak.

b. Mea biltegiak:

- Mineral hidrotermalak.
- Mineral supergenikoak.

Ikerketa gaiarekin duen loturagatik, tokiko harriak harri sedimentarioen eta mineral supergenikoen (sekundarioak) azpikatergorietan aurkituko lirateke⁵. (esandakoaz gain, gaian ez da gehiago sakonduko). Ezaugarri geologikoak eta estratigrafiaren, eredu sedimentarioaren, transformazio diagnostikoen eta oinarrizko metalen metaketaren zenbait alderdi bestelako mineralizazio hidrotermaleko beste prozesu batzuekin batera oso garrantzitsua izan zela esan beharra dago. Eranskinean sakontasun handiagoz aztertu bada ere, hurrengo lerroetan laburpen bat egiten da egoera orokorra hobeto ulertzen laguntzeko asmoz.

4.1.1.1 Eremu geologikoa.

a. Arroka eratzen duten mineral sedimentarioak.

Karrantzako faila Euskal Kantauriar Arroaren mendebaldeko ertzean dago. Nagusiki Kretazeo-Paleogenoko arro sedimentario bat da, mendigune paleozoikoek eta 230 milioi urtetan zehar metatu eta deformatutako akats sakonek mugatzen dutena. Hauek hartzen ditu bere

Massif in the west, the *Peñas of Aya-Cinco Villas* in the east and the Sierra de la Demanda in the south⁶. In relation to its stratigraphic information, it can be said that in the area of *Karrantza-Lanestosa* primarily emerged Albian limestones which were originated in the eastern edge of the shallow carbonate platform of *Ramales* (Figure 4.1.1).

The non-sulphide Zn-Pb occurrences and deposits in the Iberian Peninsula are related to two styles of primary sulphide mineralization. On the one hand, the manto and epithermal mineralization in the Betic cordillera of the southeast related to neogene volcanism and hosted primarily by Triassic carbonates. On the other hand, the strata-bound Pb-Zn ores hosted by hydrothermally dolomitized limestones of the Cretaceous carbonate platform, which cover large areas of northern and central zones^{7,8}.

The hydrothermal dolomites ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) of west Biscay and Cantabria (northern Spain), originated in the Cretaceous are one of the best outcrop analogues worldwide. Dolomites ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) that emerge in the massif of *Ramales* (north of the *Karrantza* valley, between Biscay and Cantabria) have partially substituted the limestone⁹.

Most of the mineralization of Fe and base metals (Zn, Pb, Cu, Ba) of the Basque-Cantabrian Basin of the Cretaceous appear in the structural domain called *Basque Arch*. Many of these deposits and mining evidence are of the strata-bound type^{7,8,10}. The Cretaceous strata-bound deposits include replacement and cavity-filling, stratiform massive sulphides and

baitan: Asturiasko mendigune paleozoikoa mendebaldean, *Aya-Cinco Villas* ekialdean eta Demanda mendilerroa hegoaldean. Bere informazio estratigrafikoari dagokionez, esan daiteke Karrantza-Lanestosa aldean Albienseko kareharriak eratu zirela nagusiki, Ramaleseko (*Ramales de la Frontera*, Kantabria) karbonato azaleko (sakonera gutxiko) plataformaren ekialdeko ertzean sortuak⁶ (ikusi 4.1.1 Irudia).

Zn-Pb gertakari ez-sulfuroak eta Iberiar Penintsulako metaketak sulfuroaren mineralizazio primarioaren bi estilorekin erlazionatuta daude. Alde batetik, hego-ekialdeko mendikate Betikoan, mantu eta mineralizazio epitermikoarekin, sumendi neogenoarekin zerikusia duena eta karbonato triasikoek osatzen dutena. Bestalde, iparraldeko eta erdialdeko eremu zabalak hartzen dituzten Kretazeoko karbonato-plataformako hidrotermalki dolomitizatutako kareharri geruzari loturiko Pb-Zn meekin^{7,8}.

Kretazeoan sortutako Bizkaiko mendebaldeko eta Kantabriako (Espainia iparraldea) dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) hidrotermalak munduko azaleratze analogorik onenetakoak dira. Ramales mendigunean (Karrantza Haranaren iparraldean, Bizkaia eta Cantabria artean) sortzen diren dolomitek ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) partzialki ordezkatu dute kareharria⁹.

Kretazeoko Euskal Kantauriar Arroko Fe eta oinarritzko metalen (Zn, Pb, Cu, Ba) mineralizazio gehiena Euskal Arkua (*Arco Vasco*) izeneko egitura-eremuan agertzen da. Metaketa eta meatze-ebidentzia horietako asko estratu lotura deneko motakoak dira^{7,8,10}. Kretazeoko geruzak lotzen dituzten metaketek barne hartzen dituzte ordezkapena eta barrunbeak betetzea, sulfuro

vein-type mineralization. The studied *Coto Txomin* is a good case of this last. The geology indicates that the Pb-Zn sulphide ores were emplaced epigenetically, after the deposition of host rocks and therefore are interpreted as Mississippi Valley-Type (MVT) ^{10,11}. Some of the Zn, Pb, and Ba mineralizations fit in these dolomites ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), especially in southern sector of the valley, near *Lanestosa* ¹¹.

Strata-bound mineralization shows a significant textural variation, but the host rock is limestone, usually with ferriferous dolomitizations and microcrystalline quartz (SiO_2). Mineralization processes of the *Karrantza* valley have in common their association with lower Cretaceous sedimentary materials of the Basque-Cantabrian Basin that in the case of *Coto Txomin* is of stratiform character ^{7-9, 11}.

According to the bibliography, the mineralogy of the evidence found in this area is simple: sphalerite (ZnS), galena (PbS), sometimes with scarce pyrite-marcasite (both FeS_2 polymorphs), locally there may be small concentrations of fluorite (CaF_2), barite (BaSO_4) or chalcopryrite-chalcocite ($\text{CuFeS}_2\text{-Cu}_2\text{S}$), and corresponding supergene minerals. The gangue is mostly ferrous dolomite-ankerite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2\text{-CaFe}(\text{CO}_3)_2$) in large areas of dolomitization, silica (SiO_2) from the hydrothermal silicification of host rock or calcite (CaCO_3) in large crystals, filling cavities ^{8, 10-12}.

masibo estratiformeak eta beta-motako mineralizazioa. Ikertutako *Coto Txomin* azken honen adibide ona da. Geologiak adierazten duenaren arabera arroka amen deposizioaren ondoren Pb-Zn sulfuro meeak epigenetikoki ezarri ziren, eta beraz, Mississippi haran-mota (ingeleseko *Mississippi Valley-Type, MVT*) ^{10,11} gisa interpretatzen dira. Zn, Pb, Ba mineralizazio batzuk dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) horietan sartzen dira, batez ere haranaren hegoaldeko sektorean, Lanestosatik gertu ¹¹.

Estratura-lotutako mineralizazioak testura-aldakuntza handia erakusten du, baina arroka ama kareharria da, gehienetan burdinazko dolomitizazioak eta kuartzo (SiO_2) mikrokristalinoa dituena. Karrantzako Haranaren mineralizazioak Kantauriko euskal aroko Kretazeo beheko sedimentu-materialekin du lotura komuna, eta *Coto Txominen* kasuan izaera estratiformekoa du ^{7-9, 11}.

Bibliografiaren arabera, eremu horretan aurkitutako ebidentzien mineralogia sinplea da: esfalerita (ZnS), galena (PbS), batzuetan pirita-markasita gutxirekin (biak dira FeS_2 -ren polimorfoak), zonalde batzuetan fluoritaren (CaF_2) kontzentrazio txikiak egon daitezke, barita (BaSO_4) edo kalkopirita-kalkozita ($\text{CuFeS}_2\text{-Cu}_2\text{S}$) eta dagozkien mineral supergenikoak. Ganga, batez ere, dolomita-ankerita ferrosoa da ($\text{CaFe}(\text{CO}_3)_2\text{-CaMg}(\text{CO}_3)_2$) dolomitizazio-eremu handietan, silizea (SiO_2) arroka amaren silizifikazio hidrotermaletan edo kaltzita (CaCO_3) kristal handietan, barrunbeak betez ^{8, 10-12}.

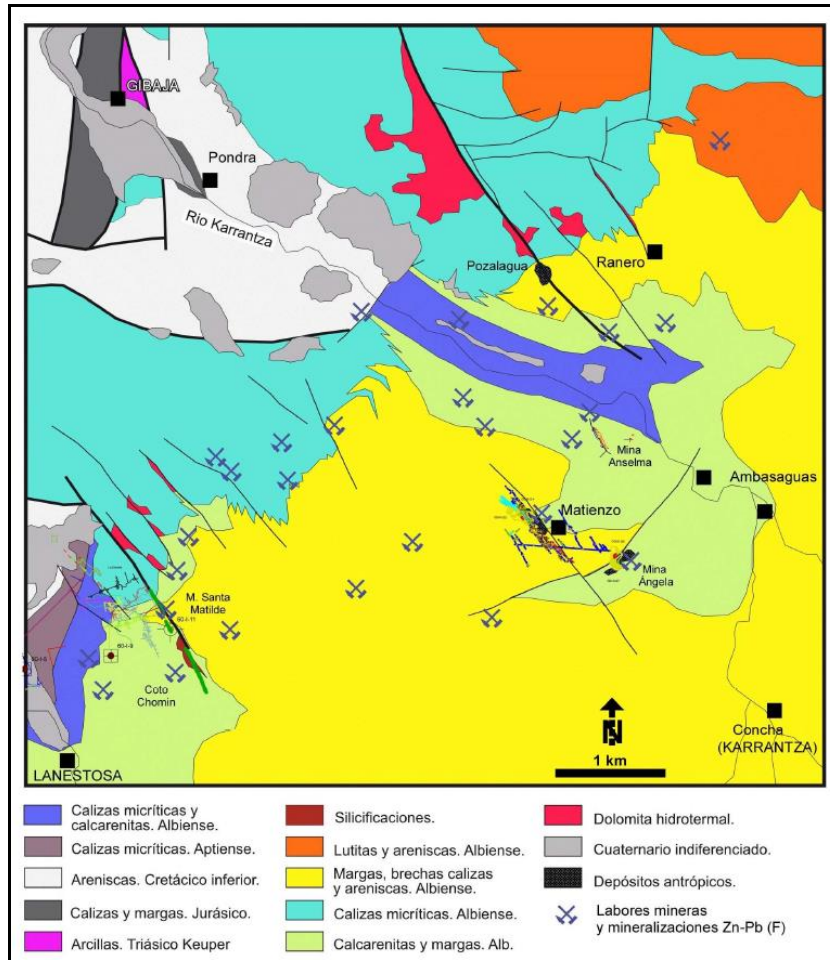


Figure 4.1.1 Geologic map of the area of *Karrantza-Lanestosa* showing principle lithologic units, main hydrothermal alterations, structures determining the mineralizations, and indications of mineralization location. It includes the projection of the abandoned underground workings of *Lanestosa* and *Matienzo* (modified ¹³⁻¹⁵). / **4.1.1 Irudia** Karrantza-Lanestosa eremuko mapa geologikoa. Unitate litologikoak, alterazio hidrotermalak, mineralizazioak zehazten dituzten egiturak eta mineralizazioaren kokapenaren zantzuak. Lanestosako eta Matienzoko lur azpiko lan abandonatuen proiektzioa barne hartzen du (eraldatua) ¹³⁻¹⁵.

In the Basque Country, sphalerite (ZnS) and galena (PbS) appear under very different aspects, depending on their genesis and geological context. In the *Karrantza* valley, the mineralized masses adopt elongated, narrow, and generally vertical morphologies, which along with their compositional characteristics, textures, etc., suggests a philonian origin (crystallization of rocks at intermediate depths when magmas are cooled, and hydrothermal fluids are present). In fact, the circulation of the hydrothermal fluid through the geologic fractures caused this kind of deposits ^{11, 12}.

Euskal Herrian, genesiaren (sorreraren) eta testuinguru geologikoaren arabera, esfalerita (ZnS) eta galena (PbS) oso era desberdinetan agertzen dira. Karrantzako Haranean, mineralizatutako masek morfologia luzexkak, estuak eta, oro har, bertikalak hartzen dituzte, eta horrek, konposizio-ezaugarriekin, ehundurarekin eta abarrekin batera, jatorri filonikoa iradokitzen dute. Izan ere, haustura geologikoetatik zehar eman zen jariagai hidrotermalaren zirkulazioak metaketa mota hauek ahalbidetu zituen ^{11, 12}.

Galena (PbS) frequently appears in cubic crystals, although crystals with the octahedral habit are very common¹⁶. Sphalerite (ZnS) minerals are tetrahedral crystals that generally have rounded edges. Sometimes appears in aggregates with distorted and grooved faces^{11, 12}.

Even if galena (PbS) and sphalerite (ZnS) are the major ores of Pb and Zn, respectively, these minerals are not completely pure. On the one hand, galena (PbS) has an average of 86.60% of Pb but their analysis can also show high Ag contents. On the other hand, despite in its pure state sphalerite (ZnS) has 65% of Zn, it may present certain percentage of Fe and other elements in its structure¹⁶. The main impurities and associated minerals are listed in Table 4.1.1.

Galena (PbS) kristal kubikoetan agertzen da maiz, nahiz eta itxura oktaedrikoa duten kristalak oso ohikoak diren ere¹⁶. Esfaleritazko (ZnS) mineralak normalean ertz biribilduak dituzten kristal tetraedrikoak dira. Batzuetan, aurpegi deformatuak eta ildaskatuak dituzten agregatuetan agertzen da^{11, 12}.

Nahiz eta galena (PbS) eta esfalerita (ZnS) berunezko (Pb) eta zinkeko (Zn) mineral nagusiak izan, hurrenez hurren, mineral horiek ez dira guztiz puruak izaten. Batetik, galenak (PbS) batez beste % 86,60 du Pb-n, baina bere analisiak zilar (Ag) eduki altua ere erakuts dezake. Bestalde, esfaleritak (ZnS), bere egoera hutsean, Zn-aren % 65 duenez, bere egitura burdin (Fe) portzentaje jakin bat eta beste elementu batzuk aurkez ditzake¹⁶. Ezpurutasun nagusiak eta lotutako mineralak 4.1.1 Taulan daude.

Table 4.1.1 Galena (PbS) and sphalerite (ZnS): summary of the impurities and the commonly associated minerals¹⁶⁻¹⁹. / **4.1.1 Taula** Galena (PbS) eta esfalerita (ZnS): ezpurutasunen eta erlazionatutako mineral ohikoenen laburpena¹⁶⁻¹⁹.

<i>Galena (PbS)</i>			<i>Sphalerite (ZnS)</i>		
Impur. Ezpur.	Associated minerals Lotutako mineralak		Impur. Ezpur.	Associated minerals Lotutako mineralak	
	<i>Ankerite</i>	Ca(Fe,Mg,Mn)(CO ₃) ₂	Ag		
	<i>Anglesite</i>	PbSO ₄	Cd		
	<i>Barite</i>	BaSO ₄	Fe	<i>Calcite</i>	CaCO ₃
Ag	<i>Calcite</i>	CaCO ₃	Ga	<i>Chalcopyrite</i>	CuFeS ₂
As	<i>Cerussite</i>	PbCO ₃	Ge	<i>Fluorite</i>	CaF ₂
Bi	<i>Dolomite</i>	CaMg(CO ₃) ₂	In	<i>Galena</i>	PbS
Cu	<i>Fluorite</i>	CaF ₂	Mg	<i>Magnetite</i>	Fe ²⁺ Fe ³⁺ ₂ O ₄
Fe	<i>Marcasite</i>	FeS ₂	Mn	<i>Pyrite</i>	FeS ₂
Sb	<i>Pyrite</i>	FeS ₂	Pb	<i>Pyrrhoite</i>	Fe(1-x)S(x = 0 to 0.2)
	<i>Quartz</i>	SiO ₂	Sb	<i>Quartz</i>	SiO ₂
	<i>Siderite</i>	FeCO ₃	Sn	<i>Wurtzite</i>	(Zn, Fe)S
	<i>Smithsonite</i>	ZnCO ₃	Tl		
	<i>Sphalerite</i>	ZnS			

b. Supergene ore deposits.

Based on the definitions accepted by the IMA as genuine minerals, supergene mineral occurrences in the *Karrantza* valley can be split into two categories^{2, 5, 20-25}:

b. Mineral supergenikoen metaketak.

IMAk benetako mineral gisa onartzen dituen definizioetan oinarrituta, Karrantza Haraneko gertakari mineral supergenikoak bi kategoriatan bana daitezke^{2, 5, 20-25}:

1. In situ natural oxidation and weathering deposits. Supergene mineral associations formed by natural processes on natural occurring ores can generate secondary minerals close to the surface.

In this phenomenon, permeability is an important factor as the weathering agents require transportation by water. Chemical weathering involves both the alteration of pre-existing primary minerals to new products *in situ* and redeposition of dissolved substances. Three different types of supergene mineral development are recognized:

1.1. *Bulk-weathering products* formed by the deep leaching of entire rock units and alteration of rock-forming minerals into supergene products *in situ*. An example is the highly bleached rocks observed along faults. These are reddened rocks that bear testimony to the oxidation process of iron, from Fe^{2+} to Fe^{3+}

1.2. *Karstic deposits* are formed by dissolution of carbonate-bearing rocks by groundwaters which transport and redeposit supergene products, mainly aragonite ($CaCO_3$), elsewhere.

1.3. *Oxidized zones of ore deposits* form where a combination of deep leaching and migration of dissolved substances occur, leading to often highly zoned complex mineral assemblages.

The mineralogy found here is chiefly dependant on the original ore minerals

1. In situ natural oxidazio eta meteorizazioen metaketak. Prozesu naturalek sortutako mineral-elkarketa supergenikoek mineral sekundarioak sor ditzake azaletik hurbil.

Fenomeno horretan iragazkortasuna faktore garrantzitsua da, meteorizazio eragileek uraren bidezko garraioa behar baitute. Meteorizazio kimikoak berekin dakar lehendik zeuden mineral primarioak produktu berrietara *in situ* aldatzea eta substantzia disolbatuak berriro hauspeatzea. Hiru motatako garapen mineral supergeniko ezagutzen dira:

1.1. *Handizkako meteorizazio produktuak*, arroka unitate osoak sakonki lixibiatuz eta haitz-mineralak *in situ* produktu supergeniko bihurtuz eratuak. Hutsegiteetan ikusitako harri oso zurituak dira horren adibide. Harri gorrituak direnean, burdinaren oxidazio-prozesuaren testigantza ematen dute, Fe^{2+} -tik Fe^{3+} -ra emandakoa.

1.2. *Metaketa karstikoak*, lur azpiko urek karbonoa daramaten arrokak desagitean sortzen dira. Horiek produktu supergenikoak garraiatzen eta beste leku batzuetan lagatzen dituzte. Batez ere aragonitoak ($CaCO_3$) izaten dira.

1.3. *Mineral metaketetako oxidazio zonaldeak*, non lixibiazio sakonen eta disolbatutako substantziaren migrazioaren konbinazioa gertatzen den. Sarritan zonifikatutako mineral-mihizadura konplexuetara darama.

Hemen aurkitzen den mineralogia, batez ere, presente dauden mineralen, haien

present, their relative abundances, and the composition of the host rock. This supergene or secondary mineralization is formed from metals occurring in the host rock transports in oxidized meteoric water (vadose zone) that moves mainly downwards through porous and permeable material. Supergene enrichment results in substantial reconcentration of metal values which essentially consists of (1) the selective replacement of primary sulphides by secondary sulphides, and (2) to a lesser extent the filling of interstices by oxide minerals in the zone below the water table where oxygenated and acid leach solutions are reduced and neutralized (see the scheme of Figure 4.1.2). When the oxidised zone is well developed and the secondary minerals sufficiently concentrated, it is a highly profitable zone to mine as the processing is easier and the metals more concentrated.

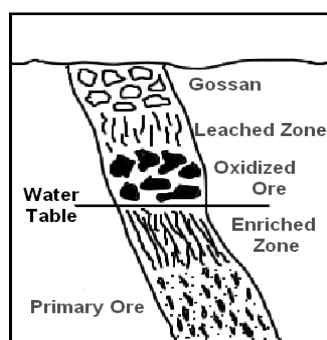


Figure 4.1.2 Ore deposits formed by oxidation and supergene enrichment ²⁰. / **4.1.2 Irudia** Oxidazioak eta aberaste supergenikoak sortutako mineral-metaketak ²⁰.

In the supergene zone, however, metals are concentrated in a narrow band just below the water table. Although this is the richest part of an ore deposit, in many instances is either only very thin or not developed at all. The most common minerals of these zones are summarized in Table 4.1.2.

ugaritasun erlatiboaren eta arroka ostalariaren osaeraren menpe dago. Supergene edo mineralizazio sekundario hori, harrerako harkaitzean dauden metalak material porotsuan eta iragazkorrean barrena beherantz migratzen doan ur meteoriko oxidatuekin (aireztapen gunea) kontaktuan jartzean sortzen da. Aberaste supergenikoak balio metalikoen birkontzentrazio nabarmena eragiten du. Funtsean honetan datza: (1) sulfuro primarioen ordeztar mailako sulfuroak jartzea, eta (2) neurri txikiagoan, mineral oxidoen bidez zirrikituak betetzea, ur-geruzaren azpiko aldean, non disoluzio oxigenatuak eta azidoak erreduzitzen eta neutralizatzen diren (ikusi 4.1.2 Irudiko eskema). Oxidazio gunea ondo garatuta dagoenean eta bigarren mailako mineralak nahiko kontzentratuta daudenean, oso eremu errentagarria da meatzaritzarako, prozesaketa errazagoa delako eta metalak kontzentratuago daudelako.

Eremu supergenikoetan metalak geruza oso estu batean biltzen dira, justu ur-geruzaren azpialdean. Mineral-metaketa baten alderik aberatsena beratu bada ere, askotan geruza oso mehea edo garatu gabea eratzen dute. Zonalde horietako

mineral ohikoenak 4.1.2 Taulan biltzen dira.

Table 4.1.2 The most common minerals found in oxidizing and enrichment zones ^{5, 20}. / **4.1.2 Taula** Oxidazio eta aberastutako zonaldeetan aurkitzen diren mineral ohikoenak ^{5, 20}.

	Zone of Oxidation / Oxidazio Zonaldea	Zone of Supergene Enrichment / Aberaste Supergenikoko Zonaldea
<i>Cu</i>	Malachite, azurite, chrysocolla	Chalcocite, bornite
<i>Fe</i>	Goethite, hematite	-
<i>Gangue</i>	Quartz, barite, calcite, aragonite	-
<i>Pb</i>	Anglesite, cerussite	Supergene galena
<i>Mn</i>	Pyrolusite, romanechite, rhodochrosite	-
<i>Ni</i>	Gaspeite, garnienite	Violarite
<i>Ag</i>	Native silver, chloragryrite	Acanthite, native silver
<i>Zn</i>	Smithsonite	Supergene sphalerite, wurtzite

An example of these ore deposits is the geological setting known as Mississippi Valley Type (MVT), whose worldwide locations are plotted in Figure 4.1.3.

Mineral-metaketa horien adibide bat Mississippi haran-mota (MVT) izenez ezagutzen den ingurune geologikoa da (4.1.3 Irudian bilduta).

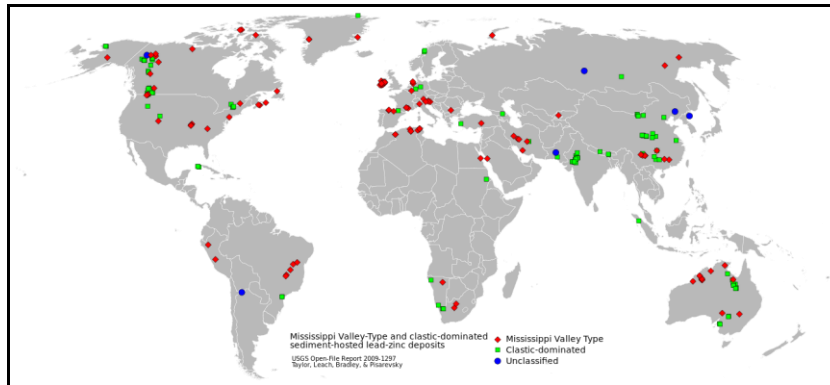


Figure 4.1.3 Global Mississippi Valley-Type Pb-Zn deposits ¹⁰. / **4.1.3 Irudia** Munduko Mississippi haran motako Pb-Zn metaketak ¹⁰.

In the study area the third type was the most important while the second situation can be more collateral.

Azterketa-eremuan garrantzitsuen hiru mota da eta bigarren egoera zeharkakoagoa izan daiteke.

2. Post-mining oxidation and weathering deposits. When miners drive a tunnel through an ore body or tip low-grade sulphide bearing waste rocks into spoil-heaps or tailings, an artificial environment is created. Since the sulphide minerals are unstable to highly unstable in surface conditions, they are immediately attacked by natural weathering processes, mainly oxidative processes. Many of the products derived thereof are readily soluble (i.e., sulphates). These could dilute

2. Meatzaritza ondoko oxidazioa eta mineral-metaketak. Meatzariek mineral-gorputz batean zehar tunel bat zabaltzen dutenean edo edo hondakindegietan gradu baxuko harri antzu sulfuruak iraultzen dituztenean, ingurune artifizial bat sortzen da. Gainazaleko baldintzetan sulfuro mineralen egoera ezegonkor eta oso ezegonkor bitartekoa izan daitekeenez, berehala erasotzen zaie higadura-prozesu naturalen bidez. Hortik lortutako produktu

solutions slowly trickle downwards through the deposit until the proper Eh–pH conditions are met to cause deposition of their metallic content. Such reprecipitations can be present as flowstones on mine walls or incrustation on and within rock fragments on mine-tips piled either outside or inside the mine. From now on, these powdered matrices will be in conjunction called efflorescence. This dust-type coating material is an incrustation of soluble salts deposited on rocks or soils by evaporation. Unlike the minerals formed by fully natural weathering processes, where the chemical reactions involved are slow, the oxidation of post-mining residues generates characteristic mineral assemblages. Nonetheless, in these last the chemical systems present have not reached equilibrium in the way the natural systems have largely had. Some of these new minerals can be the same as those listed in the zone of oxidation of Table 4.1.2.

Hence, mineral formation is the result of a complex series of chemical reactions between the original rocks of a location and the surrounding dissolved ions and atmospheric gases. Without the formal rigor of geological mineralogy and in agreement with the literature²⁶⁻²⁹, minerals may be included into two main groups. On the one hand, stable mineral phases known as primary minerals, whose formation requires a geological timescale. On the other hand, secondary minerals produced in the reactions that the original materials have with the environmental chemical

asko erraz disolbatzen dira (sulfatoak, alegia). Disoluzio horiek, poliki-poliki beherantz jariatzen dira biltegian zehar, harik eta metalezko edukia uzteko Eh- eta pH-baldintza egokiak betetzen diren arte. Hauspeatze horiek meatzearen hormetan lore-harriak bezala ager daitezke, edo harkaitz pusken gainean eta barruan txertatuta, bai meategitik kanpo zein barruan pilatutako mineral hondakinen gainean. Hemendik aurrera, hautsezko matrize horiei efloreszentzia izena emango zaie. Hautsezko estaldura-material hori lurrunketaren bidez arroketan edo lurzoruetan metatutako gatz disolbagarrien inkrustazioa da. Higadura prozesu guztiz naturalez osatutako mineraletan ez bezala - non erreakzio kimikoak motelak diren - meatzaritzaren ondorengo hondakinen oxidazioak mineralen pilatze bereizgarriak sortzen ditu. Izan ere, azken horietan, sistema kimikoek ez dute sistema naturalek eskuratutako oreka lortu. Mineral berri horietako batzuk 4.1.2 Taulako oxidazio-eremuan zerrendatutakoen berdinak izan daitezke.

Horregatik guztiagatik, mineralen formazioa erreakzio kimikoen segida konplexu baten emaitza da, kokaleku bateko jatorrizko arroken eta inguruko ioien eta gas atmosferikoen artekoa alegia. Mineralogia geologikoaren zorrotasun formalik gabe eta literaturarekin bat etorri²⁶⁻²⁹, mineralak bi multzo nagusitan sailka daitezke. Alde batetik, mineral fase egonkorak, mineral primarioak bezala ezagutzen direnak, zeinen eraketak denbora geologikoa eskatzen duen. Bestalde, bigarren mailako mineralak, meteorizaziokoak, sortu ziren jatorrizko materialak

and physical agents²⁶⁻²⁹.

There is a wealth of information that can be obtained from geological samples. Identifying which minerals are present is just part of a much more detailed story that the samples can tell. Rocks and minerals contain information key to understanding the conditions and environments under which they are found. This information provides pieces of the puzzle that help geologists understand the history of the Earth and how it affects our current world. Understanding the past helps shape the present and foresee the future.

In this first approach to the study of the environmental situation of the area, the present subchapter aimed to identify the minerals phases present inside *mina Txomin* to (1) confirm the bibliographic information that is crucial for the research, and (2) estimate its post-mining state as a clue of the weathering processes that have occurred since its abandonment.

4.1.2 EXPERIMENTAL PROCEDURE.

An exhaustive bibliographical review helped in the knowledge of the paragenesis or original mineralogical composition upon which to base this research. The ore deposits of *Coto Txomin* are of MVT origin and, thus, all the minerals found will be secondary minerals either supergene enriched or post-mining oxidation products. However, based on their geological age a further distinction can be done between old secondary minerals related to MVT deposit and new secondary minerals associated with post-mining period.

inguruko agente kimikoekin eta fisikoekin dituzten erreakzioetatik eratutakoak²⁶⁻²⁹.

Lagin geologikoetatik informazio ugari lor daiteke. Zer mineral dauden identifikatzea laginek konta dezaketen historia askoz zehatzago baten zati bat besterik ez dira. Harkaitzek eta mineralek beraien kokapenak inguratzen dituzten zonaldeen baldintzei eta inguruneari buruzko informazio gakoa daukate bere baitan. Informazio horrek Lurraren historia ulertzen lagundu eta egungo egoerari nola eragiten dioten ulertzeko laguntzen dioten puzzlearen zatiak eskaintzen dizkio geologoari. Izan ere, iragana ulertzeak oraina eratzen eta etorkizuna aurreikusten laguntzen du.

Eremuaren ingurumen-egoera aztertzeke asmoz egin zen lehen hurbilketa horretan, azpikapitulu honen helburua *Txomin meategiaren* barruan dauden mineralen faseak identifikatzea zen (1) ikerketarako erabakigarria den bibliografia-informazioa berresteko, eta (2) meatzaritzaren ondorengo egoera balioestea, ustiapena bertan behera utzi zutenetik gertatutako meteorizazio-prozesuen zantzu gisa.

4.1.2 PROZEDURA ANALITIKOA.

Berrikuspen bibliografiko sakon batek ikerketa honen oinarria izan zen jatorrizko paragenesia edo konposizio mineralogikoa ezagutzen lagundu zuen. *Coto Txominen* mineral-biltegiak MVT jatorrikoak dira eta, horrela, aurkitutako mineral guztiak bigarren mailako mineralak izango dira, bai prozesu-supergenikoek aberastutakoak, bai meatzaritzaren ondorengo oxidazio-produktuen bidez eratutakoak. Hala ere, beren aro geologikoan oinarrituta, beste bereizketa bat egin daiteke MVT gordailuarekin erlazionatutako mineral sekundario zaharren eta meatze ondoko aroarekin lotutako mineral sekundario berrien artekoa hain zuzen ere.

4.1.2.1 Analytical strategy.

Figure 4.1.4 summaries the analytical approach that consisted of:

1. Since part of the activity was conducted underground, the characterization of inner area turned necessary. To achieve that goal, an *in situ* molecular characterization of the mineralogical phases was done. The results also gave information about the secondary products. Nonetheless, the exposed ores have been exposed to several weathering agents that have been varying their mineralogy during decades.
2. An additional representative sampling of efflorescences was conducted for complementary *ex situ* analyses: (1) deeper molecular analysis under different measurement conditions, and (2) qualitative elemental study due to lack of field equipment at that time.

This way, the information was enriched, and the following setbacks of the *in situ* measurements corrected:

- More specific focussing to the various particles that can coexist. This happens principally in the efflorescences, which can be found disintegrated or in nooks and crannies.
- Increase the number of analysis because the high humidity and cool temperatures considerably reduced the autonomy of the batteries during field study.

4.1.2.5. Lan analitikoa.

4.1.4 Irudiak honela laburbiltzen du ikuspegi analitikoa:

1. Jardueraren zati bat lurpean egin zenez, barruko eremuaren karakterizazioa beharrezkoa bihurtu zen. Helburu hori lortzeko fase mineralen *in situ* karakterizazio molekularra egin zen. Emaitzek bigarren mailako produktuei buruzko informazioa ere eman zuten. Hala eta guztiz ere, agerian dauden mineralak meteorizazio-agente batzuk jasan dituzte, eta horiek mineralogia aldatzen joateko aukera eduki dute hamarkadetan zehar.
2. Analisi osagarriak egiteko efloreszentzien laginketa adierazgarri eta gehigarri bat egin zen *ex situ*: (1) neurketa-baldintza desberdinetan egindako analisi molekular sakonagoa, eta (2) oinarritzko azterketa kualitatiboa, garai hartan lantaldeak analisi hauek ahalbidetzen zituen landa-ekipamendurik ez zeukalako.

Horrela, *in situ* lortutako informazioa aberasteaz gain, zelaian egindako neurketetan agertu litezkeen hurrengo eragozpenak zuzendu ziren:

- Fokuratze espezifikokoagoak elkarrengandik oso hurbil egon daitezkeen partikulen analisisetarako. Hau, nagusiki, efloreszentzietarako oso erabilgarria da, izatez zirrikituetan sartuta ere aurkitu zitezkeelako.
- Analisi kopurua handitzea hezetasun handiak eta tenperatura freskoek baterien autonomia nabarmen murriztu zezaketelako landa-ikerketetan.

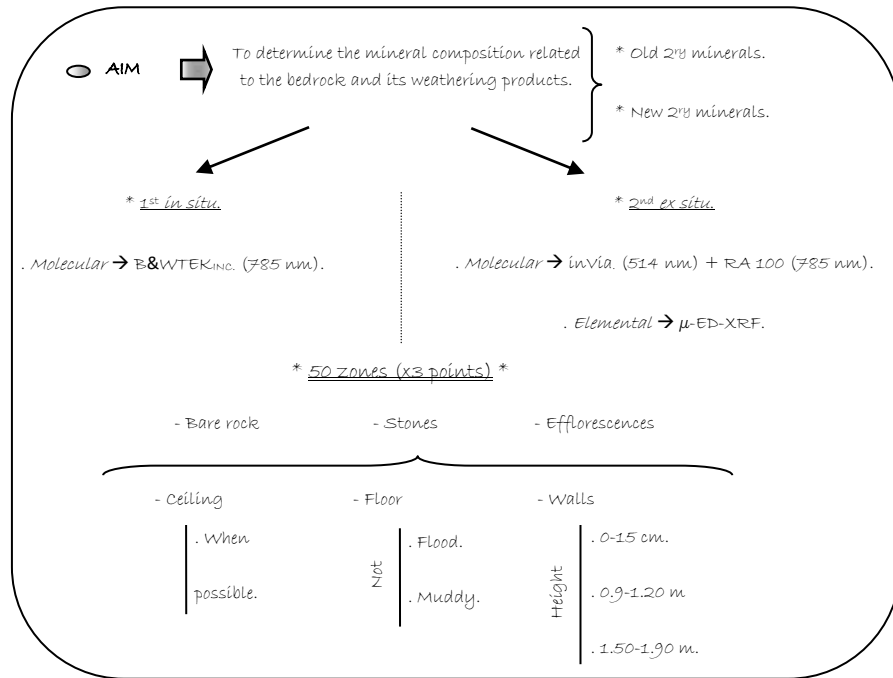


Figure 4.1.4 Scheme of the aims and the analysis. / 4.1.4 Irudia Helburuen eta analisisen eskema.

4.1.2.2 Sampling strategy.

In order to avoid gps coverage problems and considering the curvatures of the galleries, the distances were calculated using a marked rope. This was fixed to the wall after the first curve of the main gallery (approximately 4 meters from the entrance). Due to the twist, it could be considered the first protected area from the outside, at least partially.

Sampling points were defined every 3 meters along 150 meters of upper galleries (for security reasons greater depths were not studied). When possible, 3 measurements were done per sampling point, all in the walls at approximately: 5-10 cm above the ground, medium height (90-120 cm) and 170-190 cm height (Figure 4.1.5).

4.1.2.1. Laginketa-estrategia.

GPSaren estaldura arazoak saihesteko eta galerietako kurbak kontuan hartzeko, distantziak soka markatu bat erabiliz kalkulatu ziren. Hori erabiltzerakoan, galeria nagusiaren lehen bihurtzearen ondoren (sarreratik 4 m-ra kokatua, gutxi gorabehera), hormara finkatu zen. Bidearen biraketa dela eta, kanpokaldearekiko babestuta dagoen lehen eremutat har daiteke, partzialki behintzat.

Laginketa-puntuak galeria nagusiko soka finkatu eta ondorengo 150 m-etan kokatu ziren, 3 m-rik behin (goiko galeria aztertu zen soilik, segurtasun arrazoiengatik ez ziren sakonera handiagoak aztertu). Ahal zenean, 3 neurketa egin ziren laginketa-puntu bakoitzeko, denak paretetan: gutxi gorabehera lurretik 5-10 cm-ra, altuera ertainera (90-120 cm-ra) eta 170-190 cm-ko altueretara (4.1.5 Irudia).



Figure 4.1.5 Photos of the study areas. / 4.1.5 Irudia Ikerketa eremuetako argazkiak.

Some areas had efflorescences and others did not. Whatever the case, on-site measures were taken in each point. However, since in efflorescence samples (Figure 4.1.6) different compounds could coexist, these types of samples were collected with scalpels for a better characterization in lab under camera systems that allowed focusing. At the same time, and to enrich the study, stone flakes were also taken for *ex situ* study. (Additional information for sample collection and storage is available in Chapter 3.).

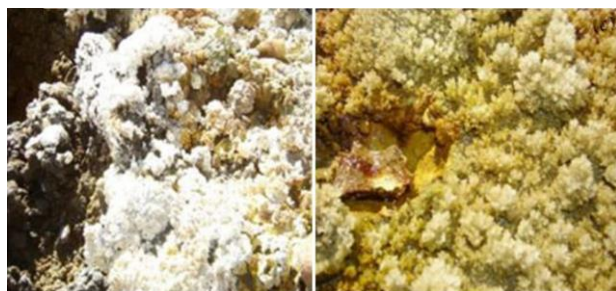


Figure 4.1.6 Examples of efflorescence samples. / 4.1.6 Irudia Efloreszentzia laginen adibideak.

To consider possible seasonal variations two sampling campaigns were conducted, one in early spring (after a rainy season) and another in early autumn (after a dry season).

4.1.2.3 *In situ* and *ex situ* molecular analysis of rocks and efflorescences.

The study of these solid phases was conducted under the conditions given in Table 4.1.3 (consult Chapter 3 for deeper technical information).

Gune batzuek efloreszentziak zituzten eta beste batzuek, ez. Egon zein ez, tokiko neurri zuzenak hartu ziren. Laborategian aztertuak izateko asmoz, efloreszentzia laginak jaso ziren (4.1.6 Irudia). Izan ere, mota horretako laginetan konposatu ezberdinak egon litezkeenez fokatzea ahalbidetzen zuten kamera-sistemen bidezko karakterizazio hobea egitea zen helburu. Aldi berean, eta ikerketa aberasteko, harri-puskak ere bildu ziren *ex situ*ko azterketak burutzeko.

Urtaroen aldakuntza posibleak aztertzeko bi laginketa kanpaina egin ziren, bata udaberri hasieran (eurite baten ondoren) eta bestea udazken hasieran (denboraldi lehor baten ondoren).

4.1.2.2. *In situ* eta *ex situ* egindako arroken eta efloreszentzien analisi molekularra.

Fase solido horien azterketa 4.1.3 Taulan jasotako baldintzetan egin zen (3. Kapituluua kontsultatu informazio tekniko sakonagorako).

Table 4.1.3 Instrumental parameters used for the *in situ* and *ex situ* molecular characterizations. / **4.1.3 Taula** *In situ* eta *ex situ* egindako karakterizazio molekularretan erabilitako parametro-instrumentalak.

Instrument / Tresna		Acquisition conditions / Eskuratzte baldintzak
<i>In situ</i>	Ultra-Mobile B&WTEK _{INC} Raman μ -spectrometer / B&WTEK _{INC} Raman μ -espektometro ultra-mugikorra	Laser / Laserra: 785 nm
		Spectral range / Eremu espektrala: 200-3000 cm ⁻¹
		Microprobe magnification / Mikro-zunda handipena: - (no focus)
<i>Ex situ</i>	Renishaw inVia confocal Raman microscope / Renishaw inVia Raman mikroskopio konfokala	Laser / Laserra: 514 nm
		Spectral range / Eremu espektrala: 150 to 2000-2500 cm ⁻¹
		Microprobe magnification/ Mikro-zunda handipena: 50X and 100X (50X eta 100X)
<i>Ex situ</i>	Renishaw RA 100 Raman analyser / Renishaw RA 100 Raman analizatzailea	Laser / Laserra: 785 nm
		Spectral range / Eremu espektrala: 200-2000 cm ⁻¹
		Microprobe magnification / Mikro-zunda handipena: 50X (occasionally 20X) /50 X (noizean behin, 20X)

4.1.2.4 *Ex situ* elemental analysis of rocks and efflorescences.

The elemental composition of the efflorescences were defined in lab following the measurement conditions indicated in Table 4.1.4 (more technical information in Chapter 3).

4.1.2.3. *Ex situ* egindako arroken eta efloreszentzien analisi elemental.

Efloreszentzien oinarriko konposizioa laborategian definitu zen 4.1.4 Taulan adierazitako neurketa-baldintzei jarraikiz (informazio tekniko gehiago 3. Kapitulu).

Table 4.1.4 Instrumental parameters used for the *ex situ* elemental characterization of the efflorescences. / **4.1.4 Taula** Efloreszentzietan *ex situ* egindako karakterizazio elementaletan erabilitako parametro-instrumentalak.

Instrument / Tresna	Acquisition conditions / Eskuratzte baldintzak
ArtTax μ -ED-XRF	Time / Denbora: 1000 s
	Voltage / Tentsioa: 50 KV
	Current / Korronea: 0.6 Ma
	Spectral range / Eremu espektrala: 200-2000 cm ⁻¹

4.1.3 RESULTS AND DISCUSSION.

Although multiple spectra were obtained per sample using a variety of optics, it should be noted that both the spot orientation and location were not necessarily the same for each spectrum. Figure 4.1.7 shows some of the matrixes analysed. The spectra plotted in Figures 4.1.7 to 4.1.11 and listed in Tables 4.1.5 to 4.1.7 assemble the minerals most found inside the mine, but not the only. In fact, in next chapters it will be observed that these are just a part of a wider set of minerals found in *Coto Txomin*.

4.1.3 EMAITZAK ETA EZTABAIDA.

Tresna ezberdinen bitarteko azterketetatik lagin bakoitzeko espektrorantz lortu bazen ere, kontuan hartu behar da bai puntuaren orientazioa eta bai kokapena ez zirela nahitaez berdinak espektrorantz bakoitzerako. 4.1.7 irudiak aztertutako matrize batzuk erakusten ditu. 4.1.7tik 4.1.11rako irudietan bildutako eta 4.1.5tik 4.1.7ra bitarteko tauletan zerrendatutako espektrorantz meategiaren barruan gehien aurkitutako mineralak biltzen badituzte ere, esan beharra dago hauek ez zirela aurkitutako bakarrak izan, sarrienak baizik. Izan ere, hurrengo kapituluetan ikusiko da *Coto Txomin*en aurkitutako mineral multzo zabalago

baten zati bat besterik ez direla.

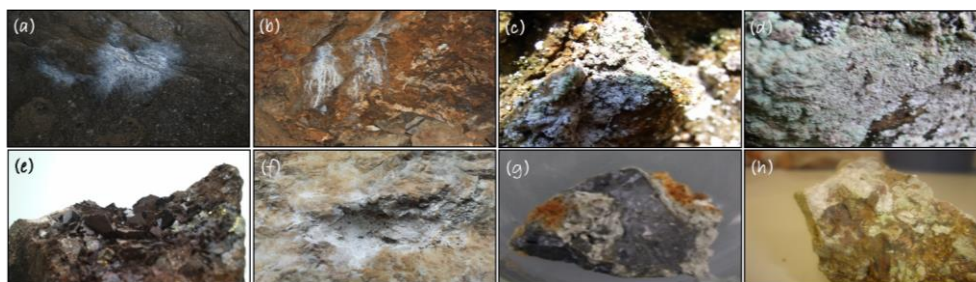


Figure 4.1.7 Photos of some of the samples analysed. / **4.1.7 Irudia** Aztertutako zenbait laginen argazkiak.

The information about the formula and characteristic Raman bands of these minerals are arranged in separately: Table 4.1.5 for non-metallic ones, Table 4.1.6 for those related to the metals extracted, and Table 4.1.7 for other metallic minerals. Though these tables encompass both types of subcategories, old and new, the minerals marked with an asterisk were classified only into the first group while the unlabelled ones could belong to both.

The analysis carried out in the clean parts of the walls (efflorescence free) showed many minerals that are typical of MVT deposits. The Raman study corroborated that the epigenetic mineralization consisted of sphalerite (ZnS) (Figure 4.1.8e) and galena (PbS), with less marcasite (FeS₂) and trace pyrite (FeS₂). Although in some areas they were present almost alone they were more commonly found with ankerite (CaMg(CO₃)₂), aragonite (CaCO₃), calcite (CaCO₃), magnesite (MgCO₃), and dolomite (CaMg(CO₃)₂) as gangue (Table 4.1.7)¹.

Mineral horien formulak eta Raman banda bereizgarrienei buruzko informazioa berezita dago 4.1.5 Taulan mineral ez metalikoentzat, 4.1.6 ustiatutako metalekin erlazionatutakoentzat eta 4.1.7 bestelako metaldun mineralen kasuentzat. Taula horiek bi azpikategoria mota hartzen dituzten arren, aspaldian sortutakoak (jatorri geologikoarekin lotuak) eta berriak (meteorizazio faktoreei lotuak), izartxo batez markatutako mineralak lehen multzoan bakarrik sailkatzen ziren, etiketarik gabeak bi motatakoak izan zitezkeen bitartean.

Hormen zati garbietan egindako analisiak (efloreszentzia gabekoak) MVT metaketetan ohikoak diren mineral asko erakutsi zituen. Hots, Raman ikerketak berretsi zuen mineralizazio epigenetikoa esfalerita (ZnS) (4.1.8.e Irudia) eta galena (PbS) zirela, eta, aldiz, markasita (FeS₂) eta pirita (FeS₂) urriagoak zirela. Nahiz eta eremu batzuetan identifikatutako fase mineral ia bakarrak izan, gangetan maizago aurkitzen ziren ankeritarekin (CaMg(CO₃)₂), aragonitarekin (CaCO₃), kaltzitarekin (CaCO₃), magnesitarekin (MgCO₃) eta dolomitarekin (CaMg(CO₃)₂) batera(4.1.7 Taula)¹ batera.

¹ The minerals identified in this work are included together with their chemical formulas in the glossary at the end of this PhD work).

¹ Lan honetan zehar identifikatutako mineralak dagokien formula kimikoekin bildu dira ikerlan honen amaieran aurki daitekeen glosarioan.

Table 4.1.5 Information of the most frequently found non-metallic minerals. / **4.1.5 Taula** Sarrien aurkitutako mineral ez-metalikoen informazioa.

Mineral name / Mineralaren izena	Molecular formula / Formula molekularra	ν (cm ⁻¹) (principal Raman bands) ^a / ν (cm ⁻¹) (Raman banda nagusienak) ^a
Anatase*	TiO ₂	144 ^{vs} , 198 ^{vw} , 395 ^s , 513 ^s , 634 ^w
Anhydrite	CaSO ₄	417 ^m , 498 ^m , 609 ^m , 628 ^m , 648 ^m , 1017 ^{vs} , 1130 ^m , 1160 ^w
Aragonite	CaCO ₃	206 ^m , 247 ^{vw} , 271 ^{vw} , 283 ^{vw} , 705 ^m , 1084 ^{vs}
Barite	BaSO ₄	106 ^{vw} , 430 ^m , 588 ^w , 956 ^{vs} , 1074 ^w
Baryocalcite*	BaCa(CO ₃) ₂	107 ^w , 200 ^{vw} , 224 ^{vw} , 261 ^w , 689.5 ^{vw} , 700 ^{vw} , 715 ^{vw} , 1086 ^{vs}
Calcite*	CaCO ₃	154 ^{vw} , 281 ^m , 712 ^m , 1086 ^{vs} , 1435 ^{vw} , 1748 ^{vw}
Charcoal*	C	1311 ^s , 1589 ^{vs}
Dolomite*	CaMg(CO ₃) ₂	175 ^w , 298 ^m , 726 ^w , 1097 ^{vs} , 1442 ^{vw} , 1758 ^{vw}
Fluorite*	CaF ₂	323 ^s , 913 ^s , 929 ^s , 949 ^{vs}
Fluorapatite	Ca ₅ (PO ₄) ₃ F	431 ^m , 582 ^w , 965 ^{vs} , 1054 ^{vw} , 1073 ^m
Graphite*	C	1355 ^{vs} , 1598 ^{vs}
Gypsum	CaSO ₄ ·2H ₂ O	116 ^{vw} , 413 ^m , 493 ^m , 619 ^w , 670 ^w , 1008 ^{vs} , 1135 ^m
Magnesite	MgCO ₃	201 ^m , 230 ^w , 1086 ^{vw} , 1120 ^{vs}
Quartz*	SiO ₂	204 ^m , 355 ^w , 392 ^{vw} , 464 ^{vs} , 681 ^w , 747 ^w , 1160 ^{vw} , 1339 ^{vw} , 1527 ^m
Rutile*	TiO ₂	240 ^m , 439 ^s , 607 ^{vs}
Solid bitumen*	C	1347 ^s , 1583 ^{vs}

^(a) vs very strong, ^s strong, ^m medium, ^w weak, ^{vw} very weak. * Classified only as old secondary minerals. / ^(a) vs oso indartsua, ^s indartsua, ^m ertaina, ^w ahula, ^{vw} oso ahula * Mineral sekundario zahar gisa sailkatuak.

The ores were also embedded in host rock of minor quartz (SiO₂) (Figure 4.1.9c), witness of the hydrothermal silicification of the host rock occurred millennia ago. But these were not the only supergene minerals identified. Nonetheless, though they appear less often, greenockite (CdS) and chalcopyrite (CuFeS₂) (both metallic sulphides) or the halide fluorite (CaF₂) were also characterized together with the more frequent Fe-oxides (hematite (Fe₂O₃), goethite (α FeO(OH))) or the sulphate gypsum (CaSO₄·2H₂O) (Figure 4.1.9b), as associated minerals (Tables 4.1.5-4.1.7) ^{8,10}.

The slightly less frequently detected cerussite (PbCO₃) (Figure 4.1.10a), siderite (FeCO₃) and smithsonite (ZnCO₃) (Figure 4.1.8d) completed the above mentioned main coarse-grained carbonates as well as the reservoirs for hydrocarbons. Their presence together with anglesite (PbSO₄) (Figure 4.1.10b) and phosgenite (Pb₂CO₃Cl₂), or hydrozincite (Zn₅(CO₃)₂(OH)₆) and hemimorphite

Meak, gainera, kuartzozko (SiO₂) arrokan txertatuta zeuden (4.1.9.c Irudia), ziurrenik duela milaka urte gertatutako arroka amaren silizifikazio hidrotermalaren lekuko direnak. Baina horiek ez ziren izan identifikatu ziren mineral supergeniko bakarrak. Izan ere, hain sarri agertzen ez diren greenokita (CdS) eta kalkopitita (CuFeS₂) (biak sulfito metalikoak) edo fluorita (CaF₂) halogenuroak agertzen ziren sarriago identifikatutako Fe oxidoekin (hematita (Fe₂O₃), goethitarekin (α FeO(OH))) edo gipsum sulfatoarekin (CaSO₄·2H₂O) (4.1.9.b Irudia) batera elkarretaratutako mineral gisa (4.1.5-4.1.5 Taulak) ^{8,10}.

Antzemandako maiztasun txikiagoko zerusitak (PbCO₃) (4.1.10.a Irudia), sideritak (FeCO₃) eta smithsonitak (ZnCO₃) (4.1.8.d Irudia), aurretiaz aipatutako talde nagusiko parte diren karbonatoak eta hidrokarburoen biltegiak osatzen zituzten. Anglesitarekin (PbSO₄) (4.1.10.b Irudia) eta fosgenitarekin (Pb₂CO₃Cl₂), edo hidrozinzarekin (Zn₅(CO₃)₂(OH)₆) eta hemimorfitarekin

($\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (Table 4.1.4) gives another clue about the supergene origin of the system. Nonetheless, they are widely reported as secondary minerals formed from the supergene oxidation or near-surface weathering of primary carbonate-hosted Pb and Zn sulphide minerals, respectively ¹⁰.

($\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (4.1.4 Taula) batera egoteak sistemaren jatorri supergenikoari buruzko beste aztarna bat ematen du. Hala eta guztiz ere, bibliografian asko aipatzen dira bigarren mailako (eratorriak, ez jatorrizkoak) mineral bezala, beraien jatorria Pb eta Zn sulfurozko mineral primarioen oxidazio supergenikoa edo gainazal hurbileko meteorizazioak izan litezkeelarik ¹⁰.

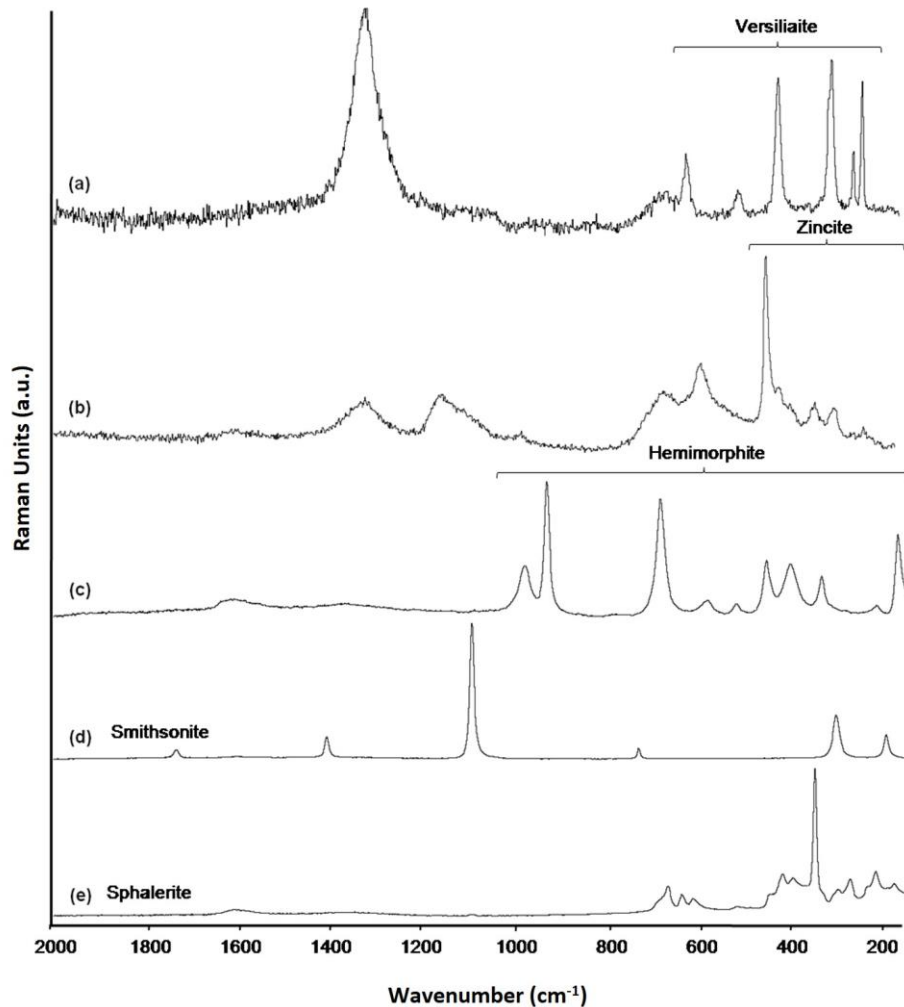


Figure 4.1.8 Zn containing minerals: (a) versiliaite ($\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Zn}$)₈(Sb, Fe, As)₁₆O₃₂S_{1.3}, (b) zincite (ZnO), (c) hemimorphite ($\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), (d) smithsonite (ZnCO_3), and (e) sphalerite (ZnS). / **4.1.8 Irudia** Bere baitan zinka daukaten mineralak: (a) versiliaita ($(\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Zn})_8(\text{Sb}, \text{Fe}, \text{As})_{16}\text{O}_{32}\text{S}_{1.3}$), (b) zinzita (ZnO), (c) hemimofita ($\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), (d) smitsonita (ZnCO_3) eta (e) esfalerita (ZnS).

Other old secondary minerals that could be cited are TiO_2 and C. On the one hand, the simultaneous presence of anatase (TiO_2) and rutile (TiO_2) (Figure 4.1.9a), which are two of the three naturally occurring polymorphs of titanium oxide. Their presence could be related to the geological

Aipa daitezkeen beste aspaldiko mineral sekundario batzuk TiO_2 eta C dira. Alde batetik, anatasaren (TiO_2) eta errutiloaren (TiO_2) aldi bereko presentziak (4.1.9.a Irudia) – naturan dauden titanio oxidoaren hiru polimorfoetako bi dira - Euskal-kantauriar arroak jasan zuen prozesu

hydrothermal process that suffered the Basque-Cantabrian Basin (more information in the Appendix).

hidrotermalarekin erlaziona daiteke (informazio gehiago Eranskinean).

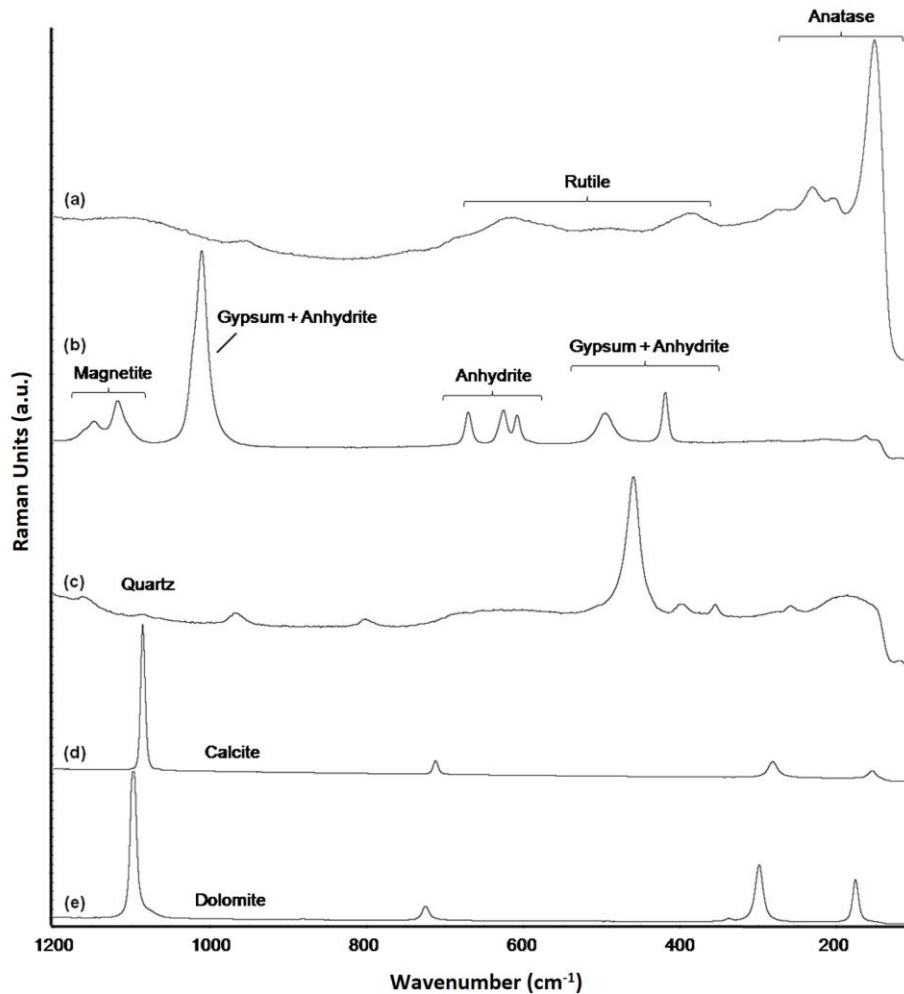


Figure 4.1.9 Raman spectra of some old and recent secondary minerals found: (a) anatase (TiO_2) with rutile (TiO_2), (b) anhydrite (CaSO_4) with gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) and magnesite (MgCO_3), (c) quartz (SiO_2), (d) calcite (CaCO_3), and (e) dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$). / **4.1.9 Irudia** Raman espektroskopia bidez aurkitutako zenbait mineral sekundario: (a) anatasa (TiO_2) errutiloarekin (TiO_2), (b) anhidrita (CaSO_4) gipsuma ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) eta magnesitarekin (MgCO_3), (c) kuartzoa (SiO_2), (d) kaltzita (CaCO_3) eta (e) dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$).

On the other hand, the coexistence of three different elemental carbon (C) forms charcoal (C) (Figure 4.1.11), graphite (C) and solid bitumen (C) occurring together in a rock type is quite odd. Organic matter occurs as degraded liquid hydrocarbons and bitumen in variable amounts and types in MVT deposits³⁰. Its relation to ore genesis is usually equivocal¹⁰. However, any doubt is clarified when considering the geological formation of the study area, which includes parts of sedimentary originating rocks as well as

Bestalde, oso arraroa da oinarritzko hiru karbono-forma desberdin ikatza (C), grafitoa (C) eta bitumen trinkoa (C) (4.1.11 Irudia) elkarrekin arroka mota batean agertzea. MVT deposituetan materia organikoa hidrokarburu likido degradatu eta bitumen gisa agertzen da kantitate eta mota aldakorretan³⁰. Mineralen genesiarekin duen harremana argia izan ohi da orokorrean¹⁰. Hala ere, azterketa-eremuaren egitura geologikoa aztertzean (zeinak jatorri sedimentarioko eta metamorfikoko arroken zatiak barne hartzen

metamorphic ones ³¹.

According to the bibliography, graphite is most found in metamorphic rocks which have been altered under high temperature conditions, and much of it derives from carbonaceous material of sedimentary origin. The geological study of the Fe and Pb-Zn-F mineralization in carbonated environments carried out in the University of the Basque Country (UPV/EHU) by Herrero et al. ³¹ corroborated it.

dituen) edozein zalantza argitzen da ³¹.

Bibliografiaren arabera, grafitoa temperatura altuan aldatutako arroka metamorfikoetan aurkitzen da gehien, eta neurri handi batean sedimentu-jatorriko karbono-materialetik dator. Kasurako, Euskal Herriko Unibertsitateko (UPV/EHU) Herrero eta kideek ingurune karbonatuetan egindako Fe eta Pb-Zn-F mineralizazioaren azterketa geologikoak adierazitakoa berretsi zuten ³¹.

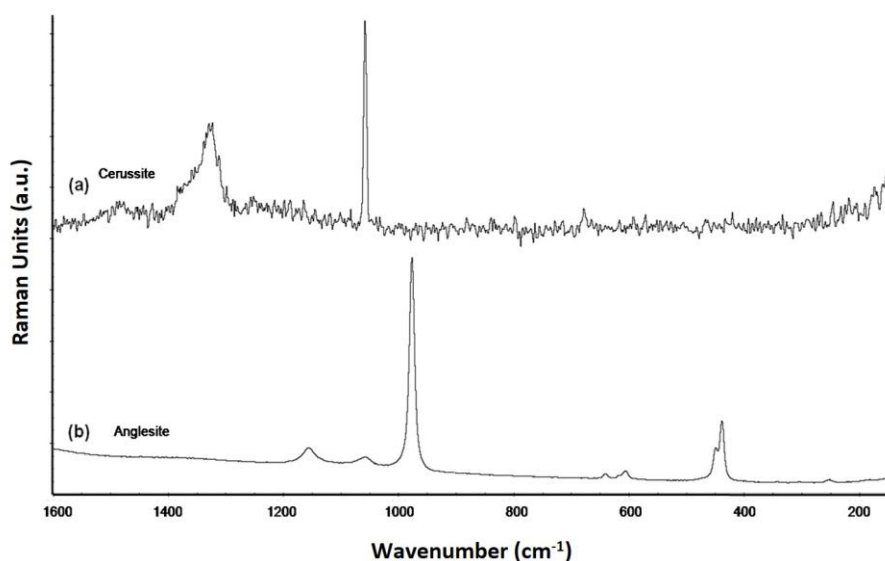


Figure 4.1.10 Pb containing minerals: (a) cerussite (PbCO_3), (b) anglesite (PbSO_4). / 4.1.10 Irudia Pb daukaten mineralak: (a) zerusita (PbCO_3), (b) anglesita (PbSO_4).

The larger the number of spectra collected the greater the casuistry found. Some spectra, such as hemimorphite ($\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (Figure 4.1.8c), dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) (Figure 4.1.9e) or anglesite (PbSO_4) (Figure 4.1.10b) are of excellent quality with good signal-to-noise ratios. Thus, these spectra were placed as new standards in our homemade database. However, in some of the *in situ* measurements not all the bands of a mineral were observed, particularly when the signal-to-noise ratios were low. Sometimes not all the peaks were identified (Figures 4.1.10 and 4.1.11) and in other cases the full spectrum could not be assigned. Such difficulty was maybe due to

Zenbat eta espektro gehiago bildu, orduan eta handiagoa da aurkitutako kasuistika. Hemimorfita ($\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (4.1.8.c Irudia), dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) (4.1.9.e Irudia) edo anglesita (PbSO_4) (4.1.10.b Irudia) bezalako espektro batzuk, kalitate bikainekoak dira (zarata-seinale erlazio onarekin). Hori dela eta, espektro horiek estandar berri gisa jarri ziren gure taldean eraturako datu-basean. Hala ere, *in situ*ko neurketa batzuetan ez ziren zenbait mineralen banda guztiak ikusten, batez ere seinale-zarata koefizienteak baxuak zirenean. Noizbehinka gerta zitekeen tontor guztiak ez identifikatzea (4.1.10 eta 4.1.11 Irudiak), eta beste kasu batzuetan, ezinezkoa izan zen espektro osoa

the lack of good quality standards or even to the possibility of the presence of numerous minerals with some of their Raman bands merging among them. Examples are Figures 4.1.8, 4.1.10, and 4.1.11, where the information of the spectra found was explained by the simultaneous presence of two or more minerals. This range of possibilities was bigger in the case of efflorescence and especially in those measured *in situ* probably because the camera was not used for focusing.

mineral bati esleitzea. Zailtasun hori, beharbada, kalitate oneko estandarrik ez zegoelako izan zen, edo, are gehiago, haien artean mineral bat baino gehiago egon zitekeelako Raman bandaren batekin bat eginik. Adibideak 4.1.8, 4.1.10 eta 4.1.11 irudiak dira. Bertan aurkitutako espeketroaren informazioa bi mineral edo gehiagoren aldi bereko presentziagatik azaltzen zen. Aukera horiek handiagoak ziren efloreszentzien kasuan eta, batez ere, *in situ* neurtutakoetan, ziur aski fokatzeko ez zelako kamerarik erabiltzen.

Table 4.1.6 Principal Raman bands and molecular formula of Pb and Zn minerals found. / **4.1.6 Taula** Aurkitutako berun eta zinkeko mineraleen formula molekularra eta Raman banda nagusiak.

Mineral name / Mineralaren izena	Molecular formula / Formula molekularra	ν (cm ⁻¹) (principal Raman bands) ^a / ν (cm ⁻¹) (Raman banda nagusienak) ^a
<i>Aikinite</i> *	CuPbBiS ₃	227 ^s , 326 ^s
<i>Anglesite</i>	PbSO ₄	438 ^m , 449 ^m , 606 ^w , 641 ^{vw} , 977 ^{vs} , 1050 ^w , 1156 ^w
<i>Calderonite</i>	Pb ₂ Fe(VO ₄) ₂ (OH)	159 ^m , 210 ^w , 336 ^m , 684 ^w , 977 ^{vs}
<i>Cerussite</i>	PbCO ₃	148 ^m , 846 ^w , 1062 ^{vs} , 1334 ^w
<i>Cosalite</i> *	Pb ₂ Bi ₂ S ₅	140 ^{vs} , 251 ^s , 439 ^m
<i>Dundasite</i>	PbAl ₂ (CO ₃) ₂ (OH) ₄ ·H ₂ O	152 ^w , 170 ^s , 193 ^w , 234 ^s , 1090 ^{vs}
<i>Galena</i> *	PbS	138 ^{vs} , 154 ^{vs}
<i>Heliophyllite</i>	Pb ₆ As ₂ O ₇ Cl ₄	160 ^{vs} , 718 ^s , 746 ^s , 808 ^s
<i>Hydrocerussite</i>	Pb ₃ (CO ₃) ₂ (OH) ₂	127 ^s , 166 ^m , 271 ^m , 394 ^m , 969 ^m , 1050 ^{vs}
<i>Litharge</i>	PbO	146 ^{vs} , 337 ^w
<i>Massicot</i>	PbO	134 ^{vs} , 264 ^s , 353 ^{vw} , 528 ^{vw}
<i>Minium</i>	Pb ²⁺ ₂ Pb ⁴⁺ O ₄	162 ^w , 224 ^w , 309 ^w , 388 ^{vw} , 475 ^m , 544 ^{vs}
<i>Phosgenite</i>	Pb ₂ CO ₃ Cl ₂	128 ^s , 151 ^m , 185 ^m , 250 ^w , 280 ^w , 667 ^m , 1062 ^{vs}
<i>Plattnerite</i>	PbO ₂	138 ^{vs} , 224 ^{vw} , 322 ^{vw}
<i>Tsumebite</i>	Pb ₂ Cu(PO ₄)(SO ₄)(OH)	387 ^w , 441 ^s , 464 ^s , 932 ^m , 973 ^{vs}
<i>Zinkenite</i> *	Pb ₉ Sb ₂₂ S ₄₂	179 ^s , 282 ^s , 299 ^s
<i>Gunningite</i>	ZnSO ₄ ·H ₂ O	426 ^s , 503 ^m , 626 ^s , 664 ^{vw} , 1026 ^{vs} , 1080 ^m , 1198 ^w
<i>Hemimorphite</i>	Zn ₄ Si ₂ O ₇ (OH) ₂ ·H ₂ O	167 ^s , 213 ^{vw} , 332 ^w , 400 ^m , 452 ^m , 518 ^{vw} , 580 ^{vw} , 682 ^{vs} , 929 ^{vs} , 976 ^m
<i>Hydrozincite</i>	Zn ₅ (CO ₃) ₂ (OH) ₆	231 ^m , 386 ^s , 736 ^m , 1061 ^{vs}
<i>Leiteite</i>	ZnAs ₂ O ₄	219 ^m , 256 ^{vw} , 458 ^{vs} , 502 ^w , 806 ^{vw}
<i>Rosasite</i>	(Cu,Zn) ₂ CO ₃ (OH) ₂	193 ^m , 302 ^m , 731 ^w , 1092 ^{vs}
<i>Smithsonite</i>	ZnCO ₃	187 ^w , 296 ^s , 729 ^w , 1090 ^{vs} , 1403 ^m , 1599 ^{vw} , 1728 ^w
<i>Sphalerite</i> *	ZnS	173 ^w , 215 ^m , 296 ^m , 345 ^{vs} , 390 ^{vw} , 413 ^{vw} , 630 ^{vw} , 659 ^w
<i>Versiliaite</i> *	(Fe ²⁺ ,Fe ³⁺ ,Zn) ₈ (Sb,Fe,As) ₁₆ O ₃₂ S _{1.3}	226 ^{vs} , 246 ^s , 293 ^{vs} , 410 ^{vs} , 505 ^w , 612 ^m
<i>Zincite</i>	ZnO	332 ^w , 377 ^w , 410 ^{vw} , 438 ^{vs}

^(a) vs very strong, ^s strong, ^m medium, ^w weak, ^{vw} very weak.
^s indartsua, ^m ertaina, ^w ahula, ^{vw} oso ahula.

* Classified only as old secondary minerals. / ^(a) vs oso indartsua,
* Mineral sekundario zahar gisa sailkatuak.

Regarding the mineral variety, Raman study confirmed the complexity of the mineral assemblages that constitutes the efflorescences where a greater mineralogical richness was identified. When comparing the number of minerals belonging to each group a clear imbalance in favour of new secondary minerals was appreciated. Among other chemical species such as vanadates and arsenites, the most recurring corresponded to carbonate, sulphate, and oxide groups (Table 4.1.5 - 4.1.7 and Figures 4.1.7, 4.1.9 to 4.1.11).

Mineral-aniztasunari dagokionez, Raman espektroskopiaren bidez egindako ikerketak mineral-multzoen konplexutasuna baieztatu zuten. Izan ere espero zena baino aberastasun mineralogiko handiagoa identifikatu zen. Talde bakoitzari zegozkion mineralen kopurua alderatzean, bigarren mailako mineral berriagoen aldeko desoreka antzeman zen. Beste espezie kimiko batzuen artean, hala nola banadatoak eta artsenitoak, errepikakorrenak karbonato, sulfato eta oxido taldeei zegozkien (4.1.5-4.1.7 Taulak eta 4.1.7, 4.1.9tik 4.1.11ra bitarteko irudiak).

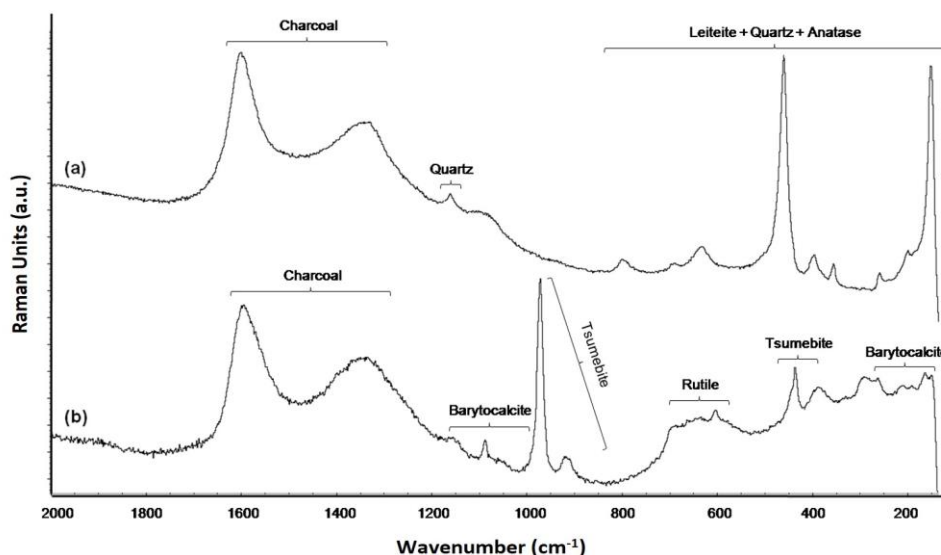


Figure 4.1.11 Spectra of mixed minerals: (a) anatase (TiO_2) with charcoal (C), leiteite (ZnAs_2O_4), and quartz (SiO_2), (b) barytocalcite ($\text{BaCa}(\text{CO}_3)_2$) with charcoal (C), rutile (TiO_2), and tsumebite ($\text{Pb}_2\text{Cu}(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH})$). / **4.1.11 Irudia** Mineral mistoen edo nahasteen espekturak: (a) anatase (TiO_2) ikatzarekin (C), leiteitarekin (ZnAs_2O_4) eta kuartzoarekin (SiO_2), (b) baritokalzita ($\text{BaCa}(\text{CO}_3)_2$) ikatzarekin (C), errutiloarekin (TiO_2) eta tsumebitarekin ($\text{Pb}_2\text{Cu}(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH})$).

Although they belong to almost the same chemical families, the galena (PbS) related by-products have formed a broader group of recent secondary minerals (Table 4.1.6). Cerussite (PbCO_3) (Figure 4.1.10a), anglesite (PbSO_4) (Figure 4.1.10b), litharge (PbO) (Figure 4.1.12), massicot (PbO) (Table 4.1.6), or minium ($\text{Pb}^{2+}_2\text{Pb}^{4+}\text{O}_4$) (Figure 4.1.12b) were easily detected everywhere; as were their Zn analogues (or almost analogues) smithsonite (ZnCO_3) (Figure 4.1.8d), gunningite ($\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (Table 4.1.6) and zincite

Nahiz eta ia kimika-familia berekoak izan, produktuekin erlazionaturiko galenak (PbS) bigarren mailako mineralen talde zabalagoa osatu du (4.1.6 Taula). Bere baitan beruna daukaten zerusita (PbCO_3) (4.1.10.a Irudia), anglesita (PbSO_4) (4.1.10.b Irudia), lithargea (PbO) (4.1.12 Irudia), masakota (PbO) (4.1.6 Taula), edo miniuma ($\text{Pb}^{2+}_2\text{OPb}^{4+}\text{O}_4$) (4.1.12.b Irudia) erraz detektatu ziren nonahi; baita haien Zn elementudun analogoak (edo ia analogoak) diren, smithsonita (ZnCO_3) (4.1.8.d Irudia), guningita ($\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)

(ZnO) (Figure 4.1.8b). Unlike happened with Zn, the presence of rare Pb-bearing minerals was also achieved. Examples were calderonite ($\text{Pb}_2\text{Fe}(\text{VO}_4)_2(\text{OH})$, a vanadate) and phosgenite ($\text{Pb}_2\text{CO}_3\text{Cl}_2$, a carbonate) (Table 4.1.6).

(4.1.6 Taula) eta zinzita (ZnO) (4.1.8.b Irudia) ere. Zinkarekin gertatu ez bezala, berundun mineral arraroen (agertutako maitasunari dagokionez) presentzia ere lortu zen. Adibidez, kalderonita ($\text{Pb}_2\text{Fe}(\text{VO}_4)_2(\text{OH})$) (banadatoa) eta fosgenita ($\text{Pb}_2\text{CO}_3\text{Cl}_2$) (karbonatoa) (4.1.6 Taula).

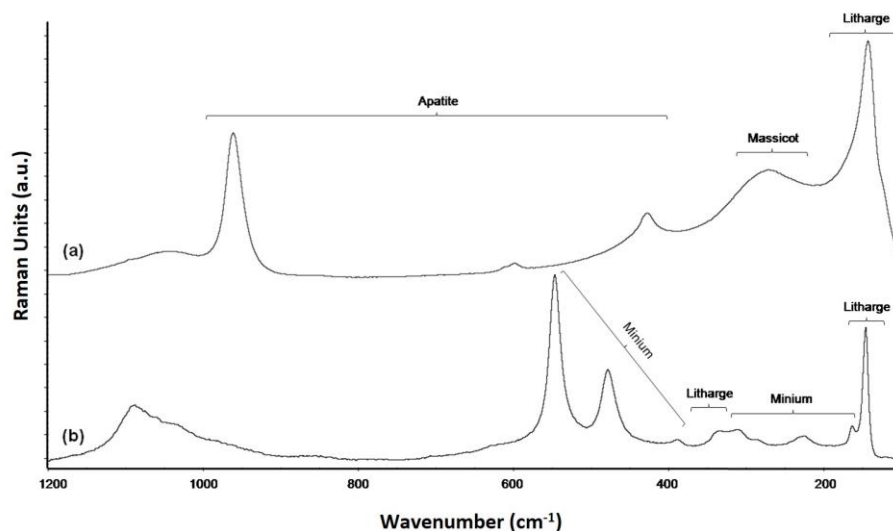


Figure 4.1.12 Pb containing minerals: (a) apatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F},\text{Cl},\text{OH})$) with litharge (PbO) and massicot (PbO), (b) litharge (PbO) with minimum ($\text{Pb}^{2+}_2\text{Pb}^{4+}\text{O}_4$). / **4.1.12 Irudia** Bere baitan Pb daukaten mineralak: (a) apatittoa ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F},\text{Cl},\text{OH})$), lithargea (PbO) eta masikotarekin (PbO), (b) lithargea (PbO) miniumarekin ($\text{Pb}^{2+}_2\text{OPb}^{4+}\text{O}_4$).

Many of these metallic and non-metallic weathering products have been broadly described in the bibliography as mining related minerals. The exposition of the extracted rocks to weathering agents and atmospheric gases can promote the release of mineral constituents under characteristic conditions of pH and redox potential. For instance, gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (Figure 4.1.9b) can be formed as by-product of sulphide oxidation, when the sulphuric acid generated reacts with calcium carbonate. Its presence indicates oxidizing conditions, the same as needed for the formation of anglesite (PbSO_4) (Figure 4.1.9b), calderonite ($\text{Pb}_2\text{Fe}(\text{VO}_4)_2(\text{OH})$) (Table 4.1.6), cerussite (PbCO_3) (Figure 4.1.10a), goethite ($\alpha\text{FeO}(\text{OH})$) (Table 4.1.6), rosasite ($(\text{Cu},\text{Zn})_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$) (Table 4.1.6), smithsonite (ZnCO_3) (Figure 4.1.8.d) or tsumebite

Produktu metaliko eta ez-metaliko horietako asko meatzaritzako mineral gisa deskribatu dira bibliografian. Erauzitako arrokkak agente eta gas atmosferikoei esposatzeak osagai mineralak eratzea eta/edo askatzea eragin dezake pH-aren eta errebox potentziaren baldintza bereizgarrietan. Adibidez, gipsuma ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (4.1.9. Irudia) sulfuroaren oxidazioaren azpiproduktu gisa era daiteke, sortutako azido sulfurikoak kaltzio karbonatoarekin erreakzionatzen duenean. Bere presentziak baldintza oxidatzaileak adierazten ditu, anglesita (PbSO_4) (4.1.9.b Irudia), kalderonita ($\text{Pb}_2\text{Fe}(\text{VO}_4)_2(\text{OH})$) (4.1.6 Taula), zerusita (PbCO_3) (4.1.10.a Irudia), goethita ($\alpha\text{FeO}(\text{OH})$) (4.1.6 Taula), rosasita ($(\text{Cu},\text{Zn})_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$) (4.1.6 Taula), smithsonita ZnCO_3 (4.1.8.d Irudia) edo tsumebita ($\text{Pb}_2\text{Cu}(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH})$) (4.1.11.b Irudia), besteak beste ^{17,32-35} eratzeko behar direnak alegia.

$\text{Pb}_2\text{Cu}(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH})$ (Figure 4.1.11b), among others^{17,32-35}.

Table 4.1.7 Information of some of the other metallic minerals often found. / **4.1.7 Taula** Aurkitutako beste mineral metaliko ugari batzuei buruzko informazioa.

Mineral name / Mineralaren izena	Molecular formula / Formula molekularra	ν (cm^{-1}) (principal Raman bands) ^a / ν (cm^{-1}) (Raman banda nagusienak) ^a
Greenockite*	CdS	298 ^s , 596 ^m
Otavite*	CdCO ₃	156 ^m , 268 ^s , 808 ^{vs} , 1086 ^{vs}
Chalcostibite*	CuSbS ₂	140 ^w , 211 ^w , 332 ^{vs}
Chalcopyrite*	CuFeS ₂	203 ^{vw} , 291 ^{vs} , 317 ^{vw} , 354 ^{vw} , 473 ^m , 536 ^w
Delafossite	CuFeO ₂	683 ^s , 344 ^s , 500 ^w
Langite	CuSO ₄ (OH) ₆ ·2H ₂ O	239 ^{vw} , 430 ^s , 484 ^m , 505 ^m , 601 ^m , 968 ^{vs} , 1067 ^w , 1111 ^{vw}
Libethenite	Cu ₂ PO ₄ (OH)	191 ^m , 222 ^m , 296 ^s , 384 ^{vw} , 580 ^w , 622 ^{vw} , 971 ^s , 1015 ^m , 1120 ^w
Olivenite	Cu ₂ AsO ₄ (OH)	152 ^m , 219 ^m , 283 ^m , 306 ^w , 343 ^w , 420 ^{vw} , 513 ^m , 820 ^w , 855 ^{vs}
Tenorite	CuO	294 ^s , 338 ^m , 611 ^w , 1100 ^w
Umangite*	Cu ₃ Se ₂	261 ^s , 811 ^w
Villamaninite*	CuS	468 ^m
Ankerite	CaFe(CO ₃) ₂	725 ^w , 1055 ^m , 1096 ^{vs} , 1441 ^{vw} , 1750 ^{vw}
Arsenopyrite*	FeAsS	111 ^m , 119 ^{vs} , 200 ^w , 260 ^w , 275 ^w
Goethite	αFeO(OH)	208 ^m , 244 ^m , 299 ^m , 388 ^s , 480 ^w , 549 ^m
Hematite	Fe ₂ O ₃	225 ^{vs} , 292 ^{vs} , 409 ^s , 496 ^w , 610 ^m
Lepidochrocite	Fe ³⁺ O(OH)	251 ^m , 384 ^w , 528 ^m , 648 ^w , 1310 ^s , 1526 ^s
Marcasite*	FeS ₂	326 ^{vs} , 388 ^{vs}
Pyrite*	FeS ₂	338 ^s , 374 ^{vs}
Sarcopside	Fe ₂ (PO ₄) ₂	154 ^w , 290 ^w , 469 ^w , 544 ^{vw} , 607 ^w , 925 ^m , 965 ^s
Siderite	FeCO ₃	191 ^w , 299 ^m , 515 ^{vw} , 740 ^w , 1094 ^{vs} , 1481 ^{vw} , 1741 ^w
Tinticite	Fe _{5.3} (PO ₄) ₄ (OH) ₄ ·7H ₂ O	432 ^w , 580 ^w , 961 ^s , 1070 ^w
Wolfeite	Fe ₂ (PO ₄)(OH)	421 ^m , 463 ^{vw} , 606 ^w , 961 ^s , 976 ^{vs} , 1029 ^w , 1063 ^w
Zwieselite	FeMnPO ₄ F	423 ^w , 599 ^w , 777 ^{vw} , 975 ^{vs} , 1024 ^w , 1064 ^w
Illesite	MnSO ₄ ·4H ₂ O	135 ^w , 151 ^w , 205 ^w , 428 ^m , 488 ^m , 984 ^{vw} , 1025 ^{vs} , 1091 ^w , 1194 ^w
Kutnohorite	CaMn(CO ₃) ₂	160 ^w , 284 ^m , 714 ^w , 1086 ^{vs}
Rhodochrosite	MnCO ₃	187 ^w , 287 ^m , 511 ^{vw} , 734 ^w , 1086 ^{vs}
Zwieselite	FeMnPO ₄ F	170 ^{vw} , 424 ^m , 600 ^m , 795 ^{vw} , 976 ^{vs} , 1025 ^w , 1065 ^w

^(a) vs very strong, ^s strong, ^m medium, ^w weak, ^{vw} very weak.
^s indartsua, ^m ertaina, ^w ahula, ^{vw} oso ahula.

* Classified only as old secondary minerals. / ^(a) vs oso indartsua,
* Mineral sekundario zahar gisa sailkatuak.

These recent secondary minerals may or not be stable. Thus, they can further interact to form different mineral phases that are not necessarily identical to the initially produced. In the geosphere, the interactions in wet environments between calcite (CaCO₃) (Figure 4.1.9d) and anglesite (PbSO₄) (Figure 4.1.10b) rapidly generate gypsum (CaSO₄·2H₂O) (Figure 4.1.9b) and hydrocerussite (Table 4.1.6); in the same way as the carbonate-rich water dissolves the zincite (ZnO) (Figure 4.1.8b) to recrystallize as hydrozincite (Zn₅(CO₃)₂(OH)₆)³⁵ (Table 4.1.6).

Mineral sekundario berri horiek egonkorak izan daitezke edo ez. Horrela, elkarreragin handiagoa izan dezakete hasieran sortutakoaren berdin-berdinak ez diren mineral-fase ezberdinak eratzeko. Geosferan, ingurune hezeetan, kaltzitaren (CaCO₃) (4.1.9.d Irudia) eta anglesitaren (PbSO₄) (4.1.10.b Irudia) arteko elkarrekintzek azkar sortzen dute gipsuma (CaSO₄·2H₂O) (4.1.9.b Irudia) eta hidrozerusita (Pb₃(CO₃)₂(OH)₂) (4.1.6 Taula); edo karbono ugari urak zinzita desegiten duen modu berean (4.1.8.b irudia), hidrozinzita (Zn₅(CO₃)₂(OH)₆) (4.1.6 taula) bezala

As stated before, more secondary minerals were observed in efflorescences than in rocks but that was not the only distinction appreciated. In fact, when paying attention to the two samplings, the amount of efflorescences formed was considerably higher in the inspection done in autumn.

Considering that the efflorescences are usually erodible and that many of the minerals identified there included impurities that if released may pose severe environmental impacts elemental analysis were done. The notion of their metallic load was given by XRF measurements, which regardless of where they were collected, they showed a variety of pollutants stored therein (Figure 4.1.13). Some of the broadly distributed were Ag, Cd, Cu, Mn, Pb, S, Sn, and Zn, among others. This agrees with the wide array of minerals found either because they are their main constituents or just for being the impurities that are commonly associated to those minerals.

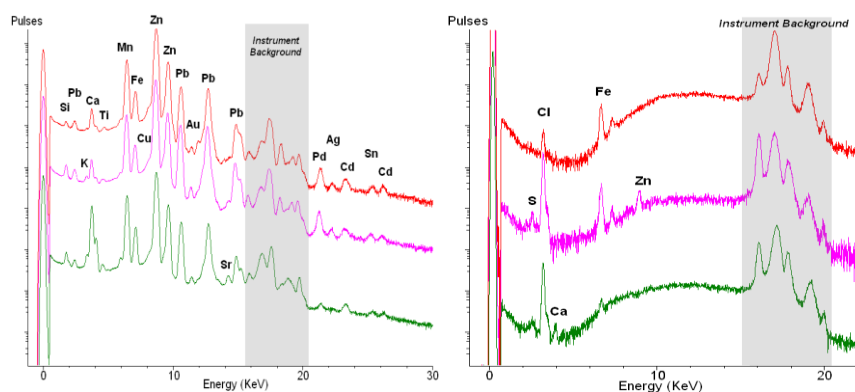


Figure 4.1.13 Qualitative XRF analysis of different efflorescences. / 4.1.13 Irudia Efloreszentzia ezberdinen XRF bidezko analisi kuantitatiboa.

4.1.4 CONCLUSIONS.

The *in situ* molecular characterization of the walls of the galleries, later strengthened by Raman laboratory equipment, helped to define the

birkristaltzeko ³⁵.

Aurretiaz esan den bezala, bigarren mailako mineral gehiago harkaitzetan baino efluoreszentzietan hauteman ziren. Baina hori ez zen estimatzen zen bereizketa bakarra. Izan ere, bi laginketei arreta jartzean, efluoreszentzien kopurua dezente handiagoa zen udazkenean egindako ikuskapenean.

Kontuan hartuta efluoreszentziak meteorizagarriak (higagarriak) izan ohi direla eta identifikatutako mineral askok ezpurutasunak zituztela, isuriz gero helduko zituzten zonaldeetan ingurumen-inpaktu larriak ekar ditzakete. Beraien karga metalikoaren ideia XRF neurketek eman zuten. Bilketen kokapenak kontuan hartu gabe (pareten goi zein behealdeetan), analisisiek bertan bildutako kutsatzaile ezberdinak erakusten zituzten (4.1.13 Irudia). Aurkitutako elementu batzuk, besteak beste, Ag, Cd, Cu, Mn, Pb, S, Sn eta Zn izan ziren. Datu horiek bat datoz mineralen multzo zabalarekin, bai haien osagai nagusiak direlako, bai, besterik gabe, mineral horiei lotu ohi zaizkien ezpurutasunak direlako.

4.1.4 ONDORIOAK.

Galerietako hormen *in situ*ko karakterizazio molekularrak, geroago laborategiko Raman instrumentuek indartuak, mineralizazio

epigenetic mineralization as Pb and Zn sulphides embedded in carbonaceous matrix. However, owing to two analytical evidences found during this part of the research we realised that there was something we were ignoring. On the one hand, the large number of old secondary minerals identified in clean zones of the walls of the galleries. On the other hand, a lower relative frequency of PbS and ZnS. Although this could explain the low viability of the exploitation because miners were seeking to only extract the ores of interest, it could be indicating a geological reason. The new search done considering the findings made concluded what few authors cursorily mention, but not deeply studied: the distinctive paragenesis of *Txomin* mine could be classified as of supergene mineralogy.

Knowing consequently that all minerals found would be secondary, the proposed classification based on their geological-age criterion has enabled discerning post-mining effects from the natural context. Old minerals were detected forming the walls and some parts of the boulders whereas the new were concentrated in the efflorescences formed in cracks and crevices of walls and rocks or drip zones.

The considerable complexity of the mineral assemblages that are the efflorescences may include species that are under normal circumstances unstable. Their identification is of considerable importance to environmental geochemist because under certain environmental

epigenetikoak matrize karbonatuetan txertatutako Pb eta Zn sulfuroak bezala definitzen lagundu zuen. Hala ere, ikerketaren garai honetan aurkitutako bi ebidentzia analitikoengatik konturatu ginen ezezaguna zitzaigun informazio garrantzitsu batez. Alde batetik, galerietako hormetako gune garbietan identifikatutako mineral sekundario zaharragoen kopuru handiagoa zela. Bestalde, PbS eta ZnS frekuentzia erlatibo txikiagoa zela. Nahiz eta horrek, berez, ustiategiaren bideragarritasun eskasa azaldu zezakeen (logikoa denez, meatzariak errendimendu ekonomikoa ematen zuena bakarrik ustiatu nahi zutelako), arrazoi geologiko bat adieraz zezakeen baita. Izan ere, lan honetan egindako aurkikuntzak kontuan hartuta ikertzaile gutxi batzuk besterik aipatzen ez duten (eta egun sakonago aztertu ez den gaia izaten jarrai) fenomenoarekin bat egiten dute: *Txomin meatzearen* paragenesi bereizgarria mineralogia supergenikotzat sailka zitekeen.

Ondorioz, aurkitutako mineral guztiak bigarren mailakoak (meteorizazio produktuak) izango zirela jakinik, beren aro geologikoaren irizpidearen arabera proposatutako sailkapenak, ingurune naturaletik datozen meatze-efektuak bereiztea ahalbidetu du. Horrela, hormak eta harkaitzen zati batzuk eratzen zituzten mineral zaharrak antzeman ziren, eta hormetako, harkaitzetako edo tanta-guneetako pitzaduretan eta arrakaletan sortutako efloreszentzietan, berriz, berriagoak.

Efloreszentzien multzo mineralen konplexutasun handiak egoera normalean ezegonkorak diren espezieak barne har ditzake. Horiek identifikatzea oso garrantzitsua da ingurumen-geokimikarentzat; izan ere, zenbait ingurumen-baldintzatan, metal eta/edo metaloide mugikorrek substantzia

conditions the processes that lead to their formation serve to lock up otherwise mobile metals into solid substances. The analytical tools employed have successfully overcome the challenge of identifying most of the efflorescence-constituting minerals and, thus, could be of utility for fast characterizations of such matrixes.

The high abundances and varieties of the newly formed phases suggested that although the extractive activities stopped decades ago and only lasted a few years, the weathering processes are important since they still in progress. This extreme could be deduced from:

- i. Supergene oxidation of in place ore and/or surface weathering of Zn-Pb sulphide and other minerals present in the waste material spread out in the galleries have resulted in a huge amount of these minerals.
- ii. A seasonal variation of efflorescences shows a dynamic system. The reason for their reduced presence after a wet season may be found in the percolating waters, which in rainy periods easily dissolved and washed them out. Conversely, during dry seasons the soil column will not be water-saturated favouring the formation of reprecipitated salts that will remain until the surrounding environment changes again.

solidoetan sartuta geratzeko balio dute. Erabilitako tresna analitikoek arrakastaz gainditu dute efloreszentziak osatzen dituzten mineral gehienak identifikatzeko erronka, eta, horrela, baliagarria izan daiteke matrize horien karakterizazio azkarretarako.

Berriki sortu ziren faseen ugaritasun eta ugaritasun handiek iradokitzen zuten erauzketa-jarduerak duela hamarkada batzuk gelditu eta aktibitatea urte gutxi batzuetan zehar baino ez bazuen iraun ere, ematen ari diren meteorizazio-prozesuak garrantzitsuak direla (egun martxan dihardute). Mutur honetatik ondoriozta daiteke:

- i. Tokian bertan emandako oxidazio supergenikoaren eta/edo gainazalean dauden Zn-Pb sulfuroen eta galerietatik kanpora ateratako meagintza hondakinetan aurkitzen diren bestelako mineralen oxidazioak mineral kopuru handia egotea eragin du.
- ii. Efloreszentzien urtaroko aldakuntzak sistema dinamikoa dela erakusten du. Urtaro heze baten ondoren haien presentzia murrizteko arrazoa iragazitako uretan aurki daiteke, euri-aldietan erraz disolbatzen eta garbitzen baitziren. Aitzitik, urtaro lehorretan, galerien goialdeko lurzoru-zutabea ez da urez asebetea egongo, eta inguruko baldintzak aldatu arte iraungo duten gatzak birprezipitzeko joera egongo da.

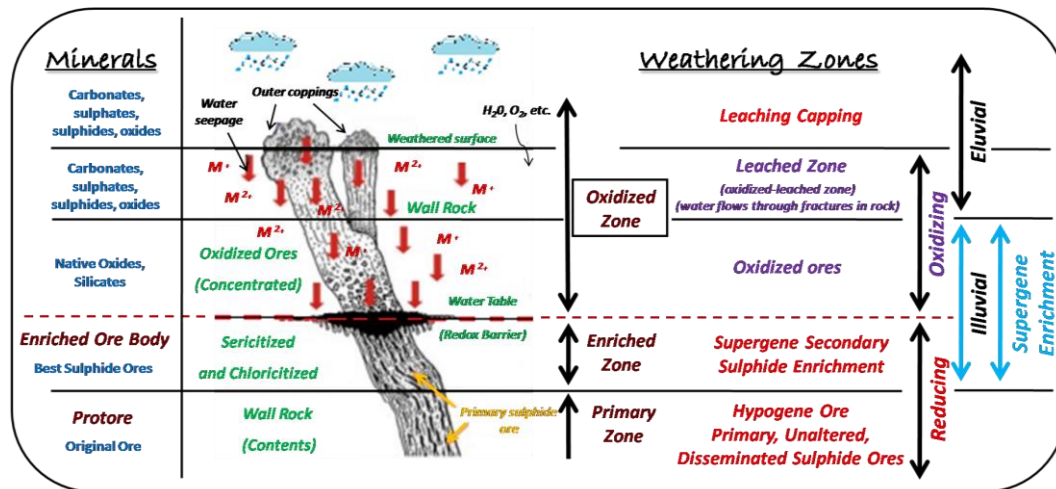


Figure 4.1.14 Approximation to the current state of the post-mining mineralogy formed by post-mining oxidation and supergene enrichment. / 4.1.14 Irudia Meataritza ondoko mineralogiaren egungo egoerara hurbiltzea, meataritza ondoko oxidazioa eta aberaste supergenikoa.

Although in some areas the horizon known as gossan might already be developed - but hidden by vegetation or tailing -, it could be estimated that, based on the chemical species found, the current situation could be somehow similar to the one exposed in Figure 4.1.14.

An explanation for the great richness of new secondary minerals may be found in some of the abiotic characteristics of the site. On the one hand, the geological formation; a karstic environment with high permeability that allows an easy leaching of dissolved ions from the top of the hill to the studied galleries. On the other hand, the wet weather, and the characteristics of the weathering agents (rain and snow) that allow the promotion of possible reactions that can dissolve ions and mobilise them through the bedrock.

Among the man-made factors that nowadays favour this situation are notable the removal of rubble from the tailings. Nonetheless, at each visit the area showed new changes.

Nahiz eta eremu batzuetan gossan (edo burdinazko monterak) izeneko horizontea garatuta egon litekeen - baina landarediak edo erlaitzek ezkutatuta egon -, aurkitutako espezie kimikoen arabera, gaur egungo egoera 4.1.14 Irudian azaldutakoaren antzekoa izan liteke nolabait.

Mineral sekundario berrien aberastasun handiaren azalpen bat lekuaren ezaugarri abiotikoetako batzuetan aurki daiteke. Alde batetik, formazio geologikoa; iragazkortasun handiko ingurune karstikoa izanik, mendixkaren goialdetik aztertutako galerietaraino disolbatutako ioien lixibiazio erraza ahalbidetzen duena. Bestalde, eguraldi hezeak eta eragile meteorizatzaileen ezaugarriek (batez ere euriarenak eta elurrarenak) arroka geruza zeharkatzerakoan ioiak desegiten dituzten erreakzio posibleen sustapena ahalbidetzen dute.

Gaur egun, meteorizazio egoera hori ahalbidetzen duten gizakiak sortutako faktoreen artean aipagarriak dira hondakinak piletan ematen diren harrien erauzketak. Izan ere, bisita bakoitzean zonaldeak aldaketa berriak erakusten zituen.

REFERENCES. / ERREFERENTZIAK.

- (1) Nickel, E.H. *Can. mineral.* 1995, 33, 689-690.
- (2) International Mineralogical Association, IMA Homepage: www.ima-mineralogy.org/
- (3) Mottana, A.; Crespi, R.; and Liborio, G. *Rocks & Minerals*. Ed. Simon and Schuster, New York, USA. 1978, 607 pp.
- (4) Chris Pellant. *Rocks & Minerals*. Smithsonian Handbooks, London, UK. 2002, 256 pp.
- (5) Ney, C.S.; Cathro, R.J.; Panteleyev, A.; and Rotherham, D.C. *Supergene copper mineralization, porphyry deposits of the Canadian cordillera*. Ed. CIM. 1978, 15, 72-78.
- (6) Boillot, G.; and Malos, J. *Rev. Soc. Geol. Esp.* 1988, 1 (3-4), 295-316.
- (7) Martínez-Arkarazo, I.; Angulo, M.; Bartolomé, L.; Etxebarria, N.; Olazabal, M.A.; and Madariaga, J.M. *J. Raman Spectrosc.* 2008, 38, 1018-1029. Velasco, F.; Herrero, J.M.; and Yusta, I. *Econom. Geol.* 2003, 98, 1371-1396.
- (8) García-Mondéjar, J.; López-Horgue, M.A.; Aranburu, A.; and Fernández-Mendiola, P.A. *Terra Nova*. 2005, 17, 517-525.
- (9) Leach, D.L.; Taylor, R.D.; Fey, D.L.; Diehl, S.F.; and Saltus, R.W. *Mineral deposit models for resource assessment*. Book chapter. Ed. USGS. 2010, 5070-A, 52 pp.
- (10) Velasco, F.; Herrero, J.M.; Gil, P.P.; and Alvarez, L., Yusta, I. *Sediment-hosted Zn-Pb ores*. Society of Geology Applied to Mineral Deposits. Ed. Fontbonté and Boni, London, UK. 1994, 10, 471 pp.
- (11) López-Horgue, M.A. *El Alpiense-Albiense de Karrantza-Lanestosa (Bizkaia y Cantabria)*. Ph.D. Thesis. Ed. University of the Basque Country, UPV/EHU. 2000.
- (12) San Sebastián, F. *Guía de minerales del País Vasco*. 1ª edición. Ed. Central Publ. Serv. EJGV, San Sebastián, Spain. 1991, 188 pp
- (13) López-Horgue, M.A.; Iriarte, E.; Schröder, S.; Fernández-Mendiola, P.A.; Caline, B.; Corneillie, H.; Frémont, J.; Sudrie, M.; and Zerti, S. *Petrol. Geol.* 2010, 27, 1069-1092.
- (14) Herrero, J.M. *Las mineralizaciones de Zn, Pb, F en el sector occidental de Vizcaya: mineralogía, geoquímica y metalogenia*. Ph.D. Thesis. Ed. University of the Basque Country, UPV/EHU. 1989.
- (15) Sangster, D.F.; Skinner, B.J.; and Anderson, G.M. *Carbonate-hosted lead-zinc deposits*. Ed. Soc. Econom. Geol. 1997, 664 pp.
- (16) Mindat. Homepage: www.mindat.org/
- (17) Ruff proyect. Homepage: rruff.info/
- (18) Webmineral. Homepage: webmineral.com/
- (19) Wolf, K.H. *Handbook of Strata-bound and Stratiform Ore Deposits. Supergene and Superficial Ore Deposits Textures and Fabrics*. Elsevier Sci, Amsterdam, The Netherlands. 1976, 3, 353 pp.
- (20) Anderson, J.A. *Advances in geology of the porphyry copper deposits, southwestern North America: Tucson*. Book chapter. Ed. Titley, Univ. Arizona Press, 1982, 275-295.
- (21) Brimhall, G.H.; Alpers, C.N.; and Cunningham, A.B. *Econom. Geol.* 1985, 80 (5), 1227-1235.
- (22) Guilbert, J.M. and Park Jr., C.F. *The geology of ore deposits*. Ed. Freeman and Co., New York, USA. 1986, 985 pp.
- (23) Ague, J.J. and Brimhall, G.H. *Econom. Geol.* 1989, 84, 506-526.
- (24) Nickel, E.H. *Mineral. Mag.* 1995, 59, 767-768.
- (25) Parfenova, E.I.; Yarılova, E.A.; and Dokuchaev, V.V. *Inst. Soil Sci.* 1956, 4, 38-42.
- (26) Herre, A.; Lang, F.; Siebe, Ch. Dohrmann, R.; and Kaupenjohann, M. *Eur. J. Soil Sci.* 2007, 58, 431-444.
- (27) Velasco, F. Alvaro, A.; Suarez, S.; Herrero, J.M.; and Yusta, I. *J. Geochem. Explor.* 2005, 87, 45-72.
- (28) Haffert, L.; Craw, D.; and Pope, J. *N. Z. J. Geol. Geophys.* 2010, 53, 91-101.
- (29) Levental, J.S. *Econom. Geol.* 1990, 85, 622-632.
- (30) Herrero, J.M.; Velasco, F.; and Fortune, J.P. *Bol. Soc. Exp. Mineral.* 1982, 5, 176-178.
- (31) Gonzalez del Tanago, J. La Iglesia, A., Rius, J.; and Fernandez Santin, S. *Am. Mineral.* 2003, 88, 1703-1708.
- (32) Frost, R.L. *J. Raman Spectrosc.* 2006, 37, 910-921.
- (33) Frost, R.L.; Wain, D.L.; Martens, W.N.; and Reddy, B.J. *Spectrochim. Acta A.* 2007, 66, 1068-1074.
- (34) Moberly, J.G.; Borch, T.; Sani, R.K.; Spycher, N.F.; Şengör, S.S.; Ginn, T.R.; and Peyton, B.M. *Water Air Soil Pollut.* 2009, 201, 195-208.
- (35) Martins, F.; dos Reis Neto, J.M.; and da Cunha, C.J. *J. Hazard Mater.* 2008, 154, 417-425.

Subchapter 4.2 /

4.2 Azpikapitulua

Mine Dumps: from Bedrock to Open Air. / Gangen

Zaborteziak: Arroka Amatik Landa Zabalera.

"The intelligence consists not only in the knowledge but also in the skill to apply the knowledge into practice."

Aristotle (384 AC-322 AC).

4.2.1 INTRODUCTION.

According to the technical support of US-EPA ¹ Pb and Zn mining operations consist of three major operational steps:

1. *Extraction* or the recovering of ore material from a deposit. It covers all pre-beneficiation activities.
2. *Beneficiation* of these ores that includes crushing, grinding, washing, filtration, sorting, sizing, gravity concentration, and flotation concentration.
3. *Processing* includes smelting and refining of concentrates to prepare a marketable Pb or Zn product.

4.2.1 SARRERA.

Estatu Batuetako Ingurumena Babesteko Agentziaren (EPA, *United States Environmental Protection Agency* ingelesezko hizkiengatik) laguntza teknikoaren arabera, Pb eta Zn erauzteko lanek hiru etapa operatibo nagusi dituzte ¹:

1. Mineral-metaketa batetik minerala *erauztea* edo berreskuratzea. Ustiapenaren aurreko jarduera guztiak hartzen ditu bere baitan.
2. Birrintzea, ehotzea, garbitzea, iragaztea, sailkatzea, neurtzea, grabitate-kontzentrazioa eta flotazio-kontzentrazioa barne hartzen dituen mineral horien *ustiatzea*.
3. Kontzentratuen galdaketa eta fintzea barne hartzen dituen *prozesatzea*, Pb-zko edo Zn-zko produktu merkaturagarriak prestatzeko.



Figure 4.2.1 Panoramic photos of the *Cuco* pithead and the surroundings of *Mina Txomin*. The interpretation of the artificial landscape of the mountain is indicative of mine dumps. / **4.2.1 Irudia** *Cuco mehatze-ahoaren* eta *Txomin meategian* inguruko argazki panoramikoak. Mendiko paisaia artifizialaren interpretazioa meataritza jardueraren eta hondakinen sakabanatzearen adierazle da.

Without the confirmation of a written record (just what some locals told us), the presence of what looks like a tailing dam (mineral washing pool or settling pond), the huge amount of waste material, and the topography of the area that would hinder the transport of bulky material, suggests that the

Erregistro idatzi baten baieztapen konkreturik gabe (soilik bertako biztanleek eta udaletxeok esandakoa aintzat izanik), (1) hondakinetarako dikea dirudienaren egitura bat egoteak (mineralak garbitzeko harraska edo ur-putzua), (2) hondakin-material kopuru handiak aurkitzeak, eta (3) neurri handiko materialen garraioa oztopatuko

two first steps were held if not completely at least partially close to the *Cuco* pithead (Figure 4.2.1).

Minerals may be extracted from the earth and removed from the host rock using a variety of techniques^{1,2}. As also done in the present case, most extraction processes result in the removal of ore and associated rock in bulks using blasting and several mechanical means to break the ore into pieces of manageable size or to separate the ore minerals from unwanted material. In the interest of economic efficiency, this step should be designed to remove ore of a determined grade or higher, leaving behind lower grade ore and barren rock. However, such distinction is not always as good as it should be and occasionally some lower grade rock is mined while some of higher grade is left behind.

In this process, a dry stack is formed by casting the waste material and dumping it in a nearby area. The dump so formed is known as waste pile, mine waste dump, or tailing³. It encompasses all the mining wastes, solids, and liquids, and it can be classified as external (created outside the pit) or internal (generated inside back of the mining area; also called backfilling). As can be observed in Figure 4.1.5 and 4.2.2 both procedures were employed in *Mina Txomin*. Figures 4.2.1 and 4.2.2 show how waste rock was disposed in dumps adjacent to and down slope of the old mine openings. Regarding the design followed for their assembly, the external dumps found were mainly unstructured (Figure 4.2.2d) but side hill fill (Figure 4.2.2a), valley fill, and heaped fill structures⁴ were also observed (consult the Appendix).

lukeen eremuaren topografia aztertzeak iradokitzen dute, behintzat, lehen bi urratsak *Cuco* meatze-ahotik hurbil egin zirela (4.2.1 Irudia).

Mineralak lurretik atera eta bere baitan bilduta dituen harritik hainbat teknika erabiliz erauzi daitezke^{1,2}. Aztergai den kasu honetan, erauzketa prozesu gehienek minerala eta hari lotutako arroka kentzean datza. Prozesu hau leherketa eta bestelako hainbat baliabide mekaniko aplikatuz egiten da, tamaina maneigarriagoko oreak edukitzeko edota mineralak nahi ez diren materialetatik bereziteko. Eraginkortasun ekonomikoaren mesedetan, maila jakin bateko edo goragoko minerala kentzeko urrats hori egin beharko litzateke, gradu gutxiagoko minerala eta harkaitz antzua atzean utzita. Hala ere, bereizketa hori ez da beti behar bezain ona izaten, eta noizean behin maila beheagoko arroka bat ustiatzen da, goi mailakoren bat atzean uzten den bitartean.

Prozesu horretan, jardueratik gertu egoten diren zonaldeetan hondakin-materialak pilatu ohi dira. Horrela eratutako zabortegiari hondakin pila, meategietako hondakinen zabortegia edo birgarbiketen isurtegia esaten zaio³. Meatzaritzako hondakin guztiak biltzen ditu bere baitan, solidoak zein likidoak, eta kanpokotzat (meatze-galerietatik kanpo sortuak) edo barnekotzat (meategiaren barruan sortutakoak; birbetetzea ere deitua) sailka daiteke. 4.1.5 eta 4.2.2 Irudietan ikus daitekeen bezala, bi prozedurak Txomin meategian erabili ziren. 4.2.1 eta 4.2.2 Irudiek, aldiz, hondarrak ondoko hondakindegietara eta meategi zaharraren hegalean behera botatzen zirela erakusten dute.

Zabortegi horiek eraikitzeke jarraitutako diseinuari dagokionez, aurkitutako kanpoko zabortegiak nagusiki desegituratuak zirela ikusi bazen ere (4.2.2d Irudia), alboko muinoaren

betegarriak (4.2.2a Irudia), haranaren betegarriak zein betegarri metatuaren ⁴ egiturak ere ikusi ziren (ikus Eranskina).

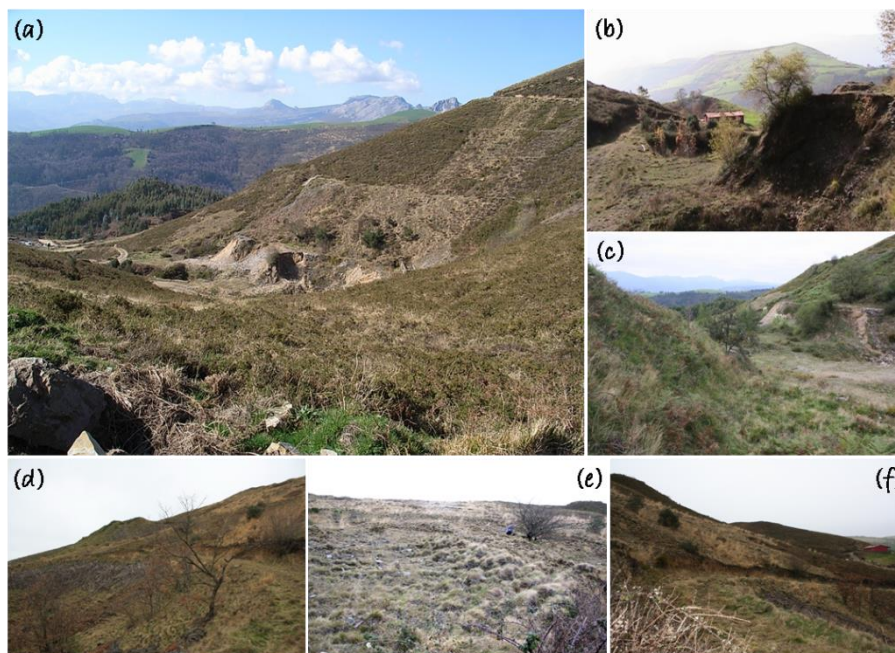


Figure 4.2.2 Photos of the main tailing: (a) image from the top of the mine, (b) and (c) images taken from the *Cuco* pithead, (d), (e), and (f) photos of the tailing. / **4.2.2 Irudia** Hondakin pila nagusiaren argazkiak: (a) meatzearen goialdetik ateratako argazkia, (b) eta (c) *Cuco* meatze-sarreratik ateratako argazkiak, (d), (e), eta (f) hondakin pilen argazkiak.

As its name indicates, waste rock is rock emerging from the mine that will not be processed further. It is either ore that is below the cut-off grade (low grade mineralized rock) or is simply the barren host-rock to the mineral deposit (non-mineralized) removed from, around, or within the ore body during extraction activities ^{3,4}. The limit that differentiates beneficial ore from low-grade waste rock is an economic distinction that may vary over time. Thus, the rock disposed as waste in the past may be an ore at another time because the value of a mineral can change rapidly and substantially depending on the market value ^{5,6}.

Waste rock geochemistry varies widely from mine to mine and may differ significantly at individual mines over time as different lithologic

Izenak adierazten duen bezala, hondar-arroka meatzetik ateratzen den eta gehiago prozesatuko ez den arroka da. Finkatutako ebakitze-mailatik behera dagoen (maila baxuko harri mineralizatua) edo, besterik gabe, aztarnategi mineralaren harri antzua (mineralizatu gabea) besterik ez dena da; erauzketa-jardueretan aztarnategitik, ingurutik edo barrutik ateratzen dena. ^{3,4}. Mineral probetxugarriak kalitate gutxiko harri antzutik bereizten dituen muga denborarekin alda daitekeen bereizketa ekonomikoa da. Beraz, gerta liteke garai batean hondakintzat jotako arroka geroago mineralizat hartzea, horren balioa azkar eta nabarmen alda baitaiteke merkatuko balioaren arabera. ^{5,6}.

Meatzez meatze, hondakin-arrokaren geokimika oso desberdina da. Eta are gehiago, oso ezberdinak izan litezke banakako meategietan

strata are exposed and geochemical processes alter the characteristics of the waste³. In *Mina Txomin* the underground labour was mainly conducted with blasting, pick and shovel, being externalized for open pit mining in the last days of activity⁷. Thus, dumps include granular, broken rock, and soil ranging in size from large boulders to fine sand. The content of fine material is largely dependent on the nature of the formation and the extraction methods employed during mining. Therefore, if an estimation of the percentages is done, the great relevance of the smaller fraction could be predicted just visually.

As it was a metalliferous mine and recalling the effectiveness of the extraction technology of the time, it is easy to find waste rock that contains some target mineral along with other metals and metalloids. This fact could pose severe environmental and health impacts that goes beyond the mere accumulation of waste. Among the potential risks derived from the mine dumps^{3, 8-10} of *Mina Txomin*, the most outstanding are:

1. Dissemination of metal/metalloid pollution:

Although the texture, geometry, crystal structure, and chemical composition of a mineral may influence its stability, the type and severity of the environment to which it is exposed can accelerate its alteration. Thus, the mobility of any constituent of waste rock is highly dependent on the site-specific conditions, such as climate, hydrology, or

denboraren poderioz estratu litologiko ezberdinak agertzen baitira eta prozesu geokimikoek hondakinaren ezaugarriak aldatzen baitituzte³. Txomin meategian lurpeko lana batez ere lehergailuekin, pikotxeekin eta palarekin egiten zen. Azken urteetan, aldiz, aire zabaleko ustiatze lanetan aritu ziren⁷. Hori dela eta, zabortegeiak harri pikorrak, harri puskatuak eta lurrek (harritzarretik hare meheraino hedatzen direnak) osatzen dituzte. Material finaren edukia, neurri handi batean, egitura geologikoaren izaeraren eta erauzi bitartean erabiltzen diren erauzteko metodoen araberakoa da. Beraz, ehunekoak zenbatetsiz gero, zatirik txikiaren garrantzia nabarmena dela aurreikus daiteke, bisualki behintzat.

Meatzea metalikoa izanik, eta garai hartako erauzketa-teknologiaren eraginkortasuna nolakoa zen gogoratu, erraza da xede-mineralen bat duen arroka antzua beste metal eta metaloide batzuekin batera baztertutako hondakinetan aurkitzea.

Gertaera horrek ingurumen- eta osasun-inpaktu larriak ekar ditzake, hondakinen pilaketa hutsetik harago doazenak. Txomin meategikoek ekar ditzaketen arriskuen artean, hauek dira aipagarrienak^{3, 8-10}:

1. Metalen/metaloiden kutsaduraren hedapena:

Mineral baten ehundurak edo testurak, geometriak, kristalezko egiturak eta konposizio kimikoak haren egonkortasunean eragina izan badezakete ere, ingurunearen motak eta zorrotasunak haren aldaketa azkartu dezakete. Horrela, harriaren edozein osagairen mugikortasuna, neurri handi batean, kokalekuaren baldintza espezifikoekiko mende dago, hala nola, klima, hidrologia edo

geochemistry of the disposal unit and its foundation, mineralogy, and particle size.

2. Acid Mine Drainage (AMD): Although harmless underground, these minerals are reactive towards air and water in presence of microorganisms, leading to different types of metal-rich drainages which could be acidic or not. If prone to drainage generation, dumps can lead to concern about a widespread contamination, acid generation, or other long-term problems.

As often happens in many abandoned mines, these dumps were not sealed at their base and the risk of polluted water incursion into the surface drainage system or subsurface aquifers is presumably very high. Additionally, these rock dumps seem to be also highly porous to water flow, and therefore significantly increase the risk of Rock Drainage production.

2. Reuse of waste: Waste rock is not only found piled in dumps or backfilled, but also in the construction of the tailing dam, in the mine site for filling orographic irregularities, or other construction purposes (i.e., construction of forest tracks). This practice could have led to the formation of foci of secondary contamination in aprioristically non-polluted zones in the surroundings of *Coto Txomin*.

While the evaluation of the situation and the risks arising from these impacts will be examined along the forthcoming chapters, the present lines will be focused on the first steps involved in the dissemination of mining pollutants. Some of the other hazards are directly related with the type and

deuseztapen-unitatearen geokimika eta haren oinarria, mineralogia eta partikulen tamaina.

2. Meatzeetako drainatze azidoa (ingelesezko *Acid Mine Drainage, AMD*): Lurrazpian kaltegarriak ez diren arren, mikroorganismoen presentziapen mineral horiek airearekin eta urarekin erreakzionatzen dute metal ugariako drainatze-mota desberdinak sortuz. Hauek azidoak izan daitezke edo ez. Drainatzeak sortzeko joera badute, zaborteziak kezka sor dezakete kutsadura orokorragatik, azidoa sortzeagatik edo epe luzera eragiten duten beste arazo batzuegatik.

Bertan behera utzitako meategi askotan gertatzen den bezala, zaborteziak ez zituen oinarriak zigilatuta eta, hortaz, kutsatutako ura azaleko drainatze sisteman edo lurpeko akuiferoetan sartzeko arriskua oso handia da. Gainera, uraren sartu-irteerarentzat oso porotsuak izanik, nabarmen handitzen dute arroka-drainatzea sortzeko arriskua.

3. Hondakinen berrerabilera: Ikerketa-gunean hondakin-arroka ez da bakarrik zaborteziatan edo betelanetan pilatuta aurkitzen. Izan ere, mineralen garbitegia eraikitzeko, meatzearen sarrera zonaldeko irregulartasun orografikoak betetzeko edo bestelako eraikuntzetan ere (baso-pistetan, kasurako) erabili da. Praktika horien guztien ondorioz, meategiaren inguruan bigarren mailako kutsadura-fokuak sortzeko probabilitatea dago.

Egoeraren ebaluazioa eta inpaktu horien ondoriozko arriskuak hurrengo kapituluatan aztertuko diren arren, lerro hauek meatzaritzako kutsatzaileen zabalkundearen esku hartzen duten lehen urratsetan zentratuko dira. Eratorritako arriskueta batzuk zuzenean lotuta daude

properties of the piled wastes, and thus, a good characterization of such materials becomes imperative.

Once the lithological review is done and having defined the minerals present in the galleries (Subchapter 4.1), the next step is the characterization of the dumps. The changes that they may have suffered throughout these decades of exposure to external agents will give clues about the behaviour of the pollutants present therein, and hence, the risk derived from the mining activity.

When the extracted waste is exposed to Earth's atmosphere (never forget the presence of the acid CO₂ gas), water, and biota begin its weathering. This typically causes a plume of contaminated water (either acidic or not) and precipitated waste products, which usually are developed below and around rock dumps¹¹⁻¹³. Meanwhile, taking advantage of the abandonment of the site, autotrophic organisms begin their colonizing work favouring a cascade of bio-physicochemical attacks that could eventually lead to the release of the hazardous compounds present therein¹⁴⁻¹⁶.

This Subchapter aims to study the current state of the wastes almost a half century after abandonment to (1) have an idea of the severity of local weathering processes that facilitates the possible release of contaminants to the surrounding environment, and (2) elucidate the potential risks arising from the situation.

4.2.1.1 Weathering processes of rocks.

Weathering is the process in which the texture and composition of minerals and rocks change after being exposed at Earth's surface to weathering agents such as water, oxygen, organic and inorganic

pilatutako hondakinen motarekin eta propietateekin, eta, horrela, material horien karakterizazio on bat egitea ezinbestekoa bihurtzen da.

Behin litologiako azterketa eginda eta galerietan dauden mineralak zehaztuta (4.1 Azpikapitulua), hurrengo ekintza isurketen karakterizazioa egiten da. Hamarkada horietan kanpoko agenteekiko egon diren aldaketek hondakin horietan dauden kutsatzaileen portaerari buruzko argibideak emango dituzte, eta, beraz, baita meatzaritzaren ondoriozko arriskuari buruzkoak ere.

Erauzitako oreak eta gangak Lurreko atmosferaren (ez da ahaztu behar CO₂ gas azidoa dagoela), uraren eta biotaren eraginpean jartzen direnean meteorizatzen hasten dira. Horrek, normalean arroka-zabortegeien azpian eta inguruan garatzen diren kutsatutako ur-luma bat (azidoa edo ez) eta hondakin-produktu prezipitatuak sortu ohi ditu¹¹⁻¹³. Bitartean, jarduera bertan behera utzi zutela aprobeztatuz, organismo autotrofoek kolonizazio-lanari ekin zioten eraso biofisiko-kimikoen kate bat bultzatuz. Ondorioz, baliteke han zeuden konposatu arrikutsuak askatzea ere.¹⁴⁻¹⁶

Azpikapitulu honek hondakinen egungo egoera aztertu nahi du, bertan behera utzi eta mende erdi baino gehiagora (1) tokiko meteorizazio-prozesuen larritasunaren berri izatea, kutsatzaileak inguruko ingurumenera askatzen laguntzen baitute, eta (2) egoeraren ondoriozko arrisku potentzialak argitzea.

4.2.1.1 Arrien meteorizazio-prozesuak.

Meteorizazioaren bidez, mineralen eta arroken testura eta osaera aldatu egiten dira lurrazalean agente meteorizatzaileen eraginean geratu ondoren. Adibide batzuk ura, oxigenoa, azido

acids, and large temperature fluctuations. Though these changes usually occur in place (*in situ*) they can also continue during and after transportation.

organikoak eta ez-organikoak eta tenperatura-gorabehera handiak dira. Aldaketa horiek *in situ* gertatu ohi diren arren, garraio-prozesuan zehar eta ondoren ere jarrai dezakete.

The processes are classified into three categories that are constituted by a determined set of reactions (Table 4.2.1).

Prozesuak hiru kategoriatan sailkatzen dira, eta erreakzio-multzo jakin batek osatzen ditu (4.2.1 Taula) ¹⁷.

Table 4.2.1. Weathering processes: summary of the types and the main examples ¹⁷. **4.2.1 Taula** Meteorizazio-prozesuak: moten laburpena eta adibide nagusiak ¹⁷.

Biological (<i>disintegration + decomposition</i>) Biologikoa (<i>desintegrazioa + deskonposizioa</i>)	Lichen, algae, and decaying plants / Likenak, algak eta deskonposatzen dauden landareak Plant roots / Landareen sustraiak Burrowings / Gordelekuak
Physical (<i>disintegration</i>) Fisikoa (<i>desintegrazioa</i>)	Exfoliation / Espofilazioa Frost wedging / Antzigar eraldatzea Temperature change / Tenperatura aldaketak Salt wedging / Gatz eraldatzea Dust wedging / Hauts eraldatzea Abrasion / Abrasioa
Chemical (<i>decomposition</i>) Kimikoa (<i>deskonposizioa</i>)	Carbonation / Karbonizazioa Hydrolysis / Hidrolisia Hydration / Hidratazioa Oxidation and reduction / Oxidazioa eta erredukzioa Leaching / Lixibiazioa

The characteristics of each category are:

Hona hemen kategoria bakoitzaren ezaugarriak:

- i. *Physical/mechanical weathering* involves the disintegration of rocks and minerals by mechanical processes. Such processes break down the materials into smaller portions without altering their chemical composition.
- ii. *Chemical weathering* involves the breakdown of rocks and minerals through changes in the chemical composition of the material. These changes are predominantly the result of interactions with water, air, and chemical compounds contained within them.
- iii. *Biological/organic weathering* is the disintegration of rocks and minerals because of the action of living organisms.

- i. *Meteorizazio fisikoak/mekanikoak* arrokak eta mineralak prozesu mekanikoen bidez desintegratzean datza. Prozesu horiek materialak puska txikiagoetan deskonposatzen dituzte, konposizio kimikoa aldatu gabe.
- ii. *Meteorizazio kimikoak* arrokak eta mineralak deskonposatzean datza, materialaren konposizio kimikoaren aldaketak eginez. Aldaketa horiek urarekin, airearekin eta barnean dituzten konposatu kimikoekin izandako elkarreaginaren emaitza dira nagusiki.
- iii. *Meteorizazio biologikoa/organikoa* harriak eta mineralak desintegratzea da, organismo bizidunen eraginez.

The rate and the amount of weathering that takes place can be affected mainly by the environmental factors summarized in Table 4.2.2.

Table 4.2.2 Factors controlling the weathering processes ¹⁷. / **4.2.2 Taula** Meteorizazio-prozesua kontrolatzen duten faktoreak ¹⁷.

Rock type	Climate	Time
<p>Different types of materials weather in different ways, thus the rate at which rock and minerals weather depends on their composition. /</p>	<p>The amount of rainfall, wind and the temperature have a significant effect on the amount and depth of weathering that takes place. The amount of rainfall helps to determine the amount of water present for weathering. The temperature governs the rate at which the weathering takes place./</p>	<p>It takes long time, relatively speaking, to develop regolith, hence the more time that has passed the more weathering that will have occurred. /</p>
<p>Arroka mota Material mota ezberdinak era ezberdinean higatzen dira, eta, beraz, arroak eta mineralak zahartzen diren abiadura konposizioaren arabera da.</p>	<p>Klima Prezipitazio kopuruak, haizeak eta tenperaturak eragin handia dute higaduraren kantitatean eta sakoneran. Euri kopuruak higatzeko zenbat ur dagoen zehazten laguntzen du. Tenperaturak higadura ematen den erritmoan agintzen du.</p>	<p>Denbora Erlatiboki, denbora luzea behar da, erregolitoa garatzeko, eta, beraz, zenbat eta denbora gehiago igaro, orduan eta higadura handiagoa gertatuko zen.</p>

The removal of weathered materials from where they were formed is called erosion. Its products can be transported by gravity, water, or wind to finally be deposited in a new environment (see next chapters).

4.2.2 EXPERIMENTAL PROCEDURE.

4.2.2.1 Analytical strategy.

Better understanding of the chemistry of such systems may in the future lead to ways of dealing with (1) polluted waters flowing from mines (surface spills and leachates that may reach groundwater and/or reach groundwater directly from underground currents) and (2) soils that could be reservoirs of the metallic load (evaporation of metal-rich waters or efflorescences collapsed from stones). To help locate these potential hazards the analytical approach summarized in Figure 4.2.3 was followed.

Sortu ziren lekutik material meteorizatuak kentzeari higadura esaten zaio. Bere produktuak grabitatez, urez edo haizez garraia daitezke, azkenean ingurune berri batean utziak izateko (ikus hurrengo kapituluak).

4.2.2 PROZEDURA ANALITIKOA.

4.2.2.1 Lan analitikoa.

Sistema horien kimika hobeto ulertzeak etorkizunean (1) meategietatik datozen ur kutsatuei (lurpeko uretara irits daitezkeen azaleko isuriak eta lixibiakiak edo/eta zuzenean ur freatikoetara lurrazpiko korranteetatik helduak) eta (2) karga metalikoaren gordailu izan daitezkeen lurzoruei (metaletan aberatsak diren urak lurrunntzea edo harrietatik askatutako efloreszentziak) aurre egiteko moduak ekar ditzake. Arrisku potentzial horiek definitzeko jarraitutako prozedura ondokoa izan zen (4.2.3 Irudiak laburbilduta):

1. Characterization of the waste rock. To cover a larger area an *in situ* screening was conducted in over 150 points with portable instrumentation. Even if the points were homogeneously distributed in the area to the left of the entrance (facing the entrance), such distribution was more complicated in certain areas to the right due to the gorse and the slopes. Additionally, to facilitate a possible seasonal difference two sampling campaigns were done: one in winter (after several days of rain and strong winds) and another one in late summer (after some dry weeks).

1. Hondakin-harrien karakterizazioa. Ere mu handiago bat estaltzeko asmoarekin, instrumentazio eramangarriaren laguntzarekin *in situ* neurketak egin ziren 150 puntutik gorako laginketa batean. Meatzearen sarreraren ezker aldean (sarrera aurrez aurre ikusita) laginketa-puntuak nahiko homogeneoki banatuta bazeuden ere (behealdean salbu, otakak oztopatuta) eskualdean eredu mantentzea zailagoa egin zen otakak eta agertzen ziren zulo malkartsuak zirela eta. Gainera, urtaroen arteko aldean konparaketa errazteko, bi laginketa-kanpaina egin ziren: bata neguan (zenbait egunez euria eta haize gogorrek egin ondoren) eta bestea uda amaieran (aste lehor batzuen ondoren).

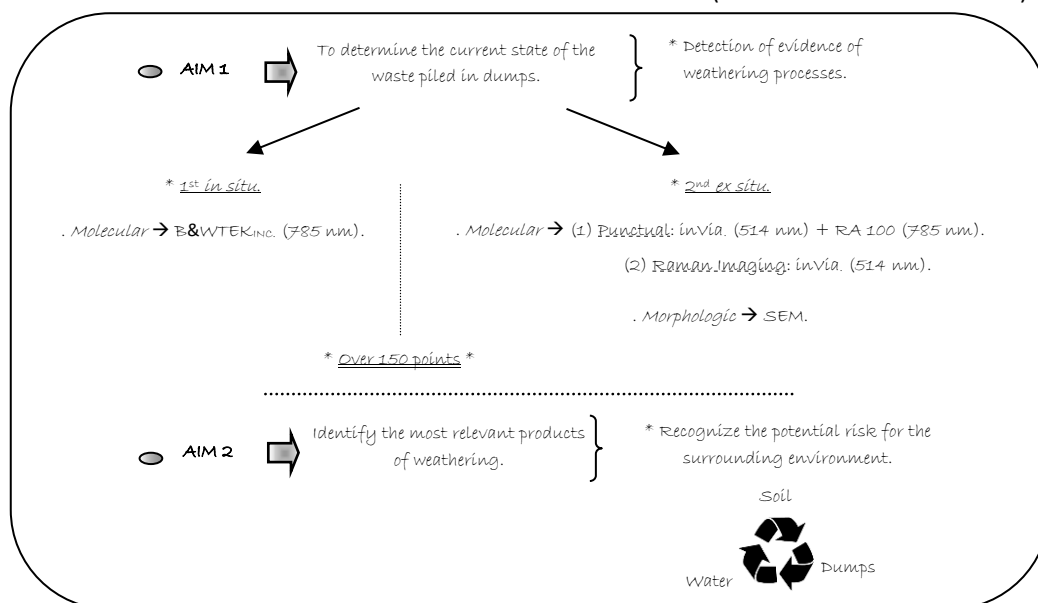


Figure 4.2.4 Outline of the aims and the analytical procedures. / 4.2.3 Irudia Helburuen eta prozesu analitikoaren eskema.

2. Although the effects of the weathering processes were visible to naked eye, changes in the surfaces of stone chips and rocks were also documented in the laboratory by SEM and Raman analyses. Single point measurements were combined with hyperspectral images to obtain richer information and tangible data of the collected

2. Meteorizazio prozesuen ondorioak begi bistan zeuden arren, laborategian harri zatien eta arroken gainazalen aldaketak ere dokumentatu ziren SEM eta Raman analisien bidez. Bildutako laginen informazio aberatsagoa eta datu hautemangarriak lortzeko helburuz puntu bakarreko neurketak irudi hiperespektralekin konbinatu ziren. Horrelako analisiak egiteko

samples. To perform this type of analysis, samples are commonly polished to remove irregularities. However, none of the samples were previously pretreated to preserve their real state and to avoid altered results.

4.2.2.2 Sampling strategy.

The weathering processes that the underground system have suffered since the cessation of the activity has proved to be important (Subchapter 4.1). Regardless of their supergene origin, many have been the newly formed secondary minerals found principally in the efflorescences. Knowing that the environmental conditions are presumably more adverse on the surface, the characterization of the current state of the waste piled outdoor turns crucial.



Figure 4.2.4 Aerial photo of the area studied. / **4.2.4 Irudia** Aztertutako eremuaren aireko argazki

The huge number of materials left over after the separating process (valuable fraction from the uneconomic portion or gangue) have led to several wastes in the surroundings of the entrance (Figure 4.2.4).

Due to uneven ground, the *in situ* measurements were done following the aleatory method. The area was mapped with over 150 sampling points.

normalean laginak leundu egiten dira irregulartasunak ezabatzeko. Hala ere, lan honetan lagin bakar bat ere ez zen alde aurretik tratatu haien benetako egoera zaintzeko eta emaitzak aldatzea saihesteko.

4.2.2.2 Laginketa-estrategia.

Ustiapen jarduerak utzi zirenetik lurpeko sistemak jasan dituen meteorizazio-prozesuak garrantzitsuak izan dira (4.1 Azpikapitulua). Jatorri supergenikoa alde batera utzita, asko izan dira efloreszentzietan aurkitu diren mineral sekundario sortu berriak. Ingurumen-baldintzak azaleran ustez kaskarragoak direla jakinda, aire zabalean pilatutako hondakinen egungo egoeraren karakterizazioa erabakigarria da.

Banatzeko-prozesuaren ondoren geratzen den material kopuru handiekin (zati baliotsua kendu ondoren geratzen den atal ez-ekonomikoa edo ganga) sarrera inguruan hainbat hondakin-pila eratu ditu (4.2.4 Irudia).

Zonaldeko zoruaren irregulartasunen (gorabeherak, zuloak, ea.) ondorioz, *in situ* neurketak zorizko metodoari jarraituz egin ziren. 150 laginketa-puntu baino gehiagotan.

4.2.2.3 *In situ* and *ex situ* molecular analysis of the wastes.

The study the wastes was conducted under the conditions given in Table 4.2.3 (consult Chapter 3 for deeper technical information).

Table 4.2.3 Instrumental parameters used for the *in situ* and *ex situ* molecular characterizations. / **4.2.3 Taula** *In situ* eta *ex situ* egindako karakterizazio molekularretarako erabilitako parametro-instrumentalak.

	Instrument / Tresna	Acquisition conditions / Eskuratzte baldintzak
<i>In situ</i>	<i>Ultra-Mobile B&WTEK_{INC} Raman μ-spectrometer/ B&WTEK_{INC} Raman μ-espektometro ultra-mugikorra</i>	Laser / Laserra: 785 nm
		Spectral range / Eremu espektrala: 200-3000 cm^{-1}
		Microprobe magnification / Mikro-zunda handipena: - (no focus)
<i>Ex situ</i>	<i>Renishaw RA 100 Raman analyser / Renishaw RA 100 Raman analizatzailea</i>	Laser / Laserra: 785 nm
		Spectral range / Eremu espektrala: 200-2000 cm^{-1}
		Microprobe magnification / Mikro-zunda handipena: 50X (occasionally 20X)
<i>Ex situ</i>	<i>Renishaw inVia confocal Raman microscope / Renishaw inVia Raman mikroskopio konfokala</i>	Laser / Laserra: 514 nm
		Spectral range / Eremu espektrala: 150 to 2000-2500 cm^{-1}
		Microprobe magnification / Mikro-zunda handipena: 50X and 100X

The chemical features of materials were investigated by Raman imaging with the inVia instrument from Renishaw under the conditions summarized in Table 4.1.4.

4.2.2.3 Hondakinen analisi molekularra *in situ* eta *ex situ*.

Hondakinen azterketa 4.2.3 Taulan adierazitako baldintzetan egin zen (3. Kapitulua kontsultatu informazio tekniko sakonagoa lortzeko).

Materialen ezaugarri kimikoak Renisawen inVia tresnak ahalbidetzen dituen Raman irudien bidez ikertu ziren 4.1.4 Taulan laburbildutako baldintzetan.

Table 4.2.4 Instrumental parameters used for the Raman imaging of the wastes. / **4.2.4 Taula** Hondakinen azterketan erabilitako Raman irudien parametro-instrumentalak.

Instrument Tresna	Mapping conditions Mapa-hartze baldintzak	Acquisition conditions Eskuratzte baldintzak
<i>Renishaw inVia confocal Raman microscope/ Renishaw inVia Raman mikroskopio konfokala</i>	Vacuum / Hutsa	Laser / Laserra: 514 nm
	Frames / Markoak: 10-15	Spectral range / Eremu espektrala: 150-3200 cm^{-1}
	Exposure times / Esposizio-denborak: 40-50 s	Microprobe magnification / Mikro-zunda handipena: 20X and 50X / 20X eta 50X
	Work distance / Lan distantzia: 8-10 mm	
	Probe current / Zunda korronea: 270-300 pA	
	Acceleration voltage / Azelerazio-tentsioa: 30 KV	
	Beam current / Izpi korrontea: 30 μA	
	Laser power / Laser potentzia: 50% or 100%. / % 50 edo % 100	

The studied areas were also variable, but not bigger than 300x300 μm . Point-by-point mapping and StreamLine (line scan acquisition mode) technology were employed to acquire Raman images. Image analyses were done by Principal

Aztertutako eremuak ere aldakorak ziren, baina inoiz ez 300x300 μm -tik gorakoak. Raman irudi kimikoak eskuratzeko puntuz puntu mapatzeko teknologia eta StreamLine teknologia (ekorketa lineala eskuratzeko modua) erabili ziren. Irudien

Component Analysis (PCA) and Multivariate Curve Resolution (MCR) (deeper information in Chapter 3).

4.2.2.4 *Ex situ* elemental analysis of the wastes.

Dry samples were mounted on clean aluminum stubs with double sided adhesive graphite tape, without the need of coating. Observations were done in a Carl Zeiss EVO40 SEM equipped with an Oxford Instrument X-Max EDS. The measurements were done under the conditions of the Table 4.2.5 (more information in Chapter 3).

analisiak, aldiz, Osagai Nagusien Analisiaren (ingelesezko *Principal Component Analysis, PCA*) eta Aldagai Anitzeko Kurben Bereizmenaren (ingelesezko *Multivariate Curve Resolution, MCR*) bidez egin ziren (ikus 3. Kapituluua).

4.2.2.4. Hondakinen analisi elemental *ex situ*.

Lagin lehorrak aluminiozko tatxet garbietan muntatu ziren. Laginek ez zuten hautsezko estaldurarik behar izan eroaletasunerako, alde biko grafitozko zinta itsaskorra erabiltzarekin nahikoa izan zen. Behaketak Oxford Instrument X-Max EDS batez hornitutako Carl Zeiss EVO-40 SEM batean egin ziren eta neurketak 4.2.5 Taulako baldintzetan egin ziren (informazio gehiago 3. Kapituluuan).

Table 4.2.5 Instrumental parameters used for the Raman imaging of the wastes. / **4.2.5 Taula** Hondakinen azterketarako Raman irudietan erabiltako parametro-instrumentalak.

Instrument / Tresna	Acquisition conditions / Eskuratzeko baldintzak
Carl Zeiss EVO40 SEM + Oxford Instrument X-Max EDS / Carl Zeiss EVO40 SEM + Oxford X-Max EDS Tresna	Vacuum / Hutsa
	Acceleration voltage / Azelerazio-tentsioa: 30 KV
	Probe current / Zunda korronea: 200-300 pA
	Work distance / Lan distantzia: 8.5-10 mm
	Acquisition times / Eskuratzeko denborak: 200-250 s

4.2.3 RESULTS AND DISCUSSION.

4.2.3.1 Evidence of weathering processes in mine dumps: single-point analyses strengthened by hyperspectral imaging.

Lichens occur worldwide in a wide range of environmental conditions and can grow on almost any surface¹⁸. They are some of the first living organisms to grow on fresh rock exposed after an event such as ore exploitation. Without resorting to their taxonomy and classification criteria, it should be indicated that those found in the dumps of *Mina Txomin* are saxicolous lichens because they are epiphytical (grow on the rock) and crustose lichens (crust-like, adhered tightly to a substrate)¹⁹.

4.2.3 EMAITZAK ETA EZTABAIDA.

4.2.3.1 Meatze-hondakindegietako meteorizazio-prozesuen ebidentzia: puntu bakar baten analisia, irudi hiperespektralaren bidez indartua.

Likenak ingurumen-baldintza ugarian ematen dira mundu osoan, eta ia edozein azaleratan haz daitezke.¹⁸ Mineral baten ustiapena bezalako gertakari baten ondorioz azaldutako harri biluzietan hasten diren lehen organismo bizidunetako batzuk dira (kolonizazioak). Taxonomiaren eta sailkapenaren irizpideetan gehiago sakondu gabe, esan liteke Txomin meategian aurkitutakoak, gehienetan, liken epifitoak (harriaren gainean hazten dira) eta liken zarakartsuak (zolda antzekoak

Figure 4.2.5 shows some lichens and vegetables found in the studied area.



Figure 4.2.5 Colonization and vegetal cover of the dumps. (a) *Cladonia portentosa* and *Festuca rubra*, (b) *Thlaspi caerulescens*, (c) the typical vegetation: lichens, common grass, gorse, fern, invasive plants, hyperaccumulator plants, trees, etc. (d) and (e) *Jasione montana*. / **4.2.5 Irudia** Hondakin-pilen kolonizazioa eta landare-estalkia. (a) *Cladonia portentosa* eta *Festuca rubra*, (b) *Thlaspi caerulescens*, (c) landaretza tipikoa: likenak, belar arrunta, otaka, iratzea, landare inbaditzaileak, landare hiper-metatzailak, zuhaixkak, ea. (d) eta (e) *Jasione montana*.

When growing on mineral surfaces, lichens can slowly decompose their substrate by chemically degrading and physically disrupting the minerals (Figure 4.2.6), contributing to the process of weathering by which rocks are gradually turned into soil. While this contribution to weathering is benign, it can occasionally cause environmental problems if the potential pollutants are transformed into more movable forms.

The weathering action of lichens involves both bio-geophysical and biogeochemical processes (some are exposed in Figure 4.2.6). Fungal hyphae penetration and changes in the thallus are the most important mechanisms involved in physical weathering (Figure 4.2.6b and c). The excretion by the mycobiont of low molecular weight organic carboxylic acids (i.e., oxalic or citric acids), which have combined acidic and chelating properties, and the production of lichen acids that are able to form complexes with the metal cations present in the rock-forming minerals are the major exponents of chemical weathering. Among the products derived from the lichen action, the so called biominerals²⁰, the oxalates are the only ones that in *Mina Txomin*

substratu bati itsatsiak agertzen dira) direla¹⁹. 4.2.5 Irudiak ikerketa-zonaldean aurkitutako liken eta belarki batzuk erakusten ditu.

Likenen gainazal mineraletan hazten direnean, substratua poliki-poliki deskonposatu dezakete mineralak kimikoki degradatuz eta fisikoki aldatuz (4.2.6 Irudia). Horrela, arrokak pixkanaka-pixkanaka lurzoru bihurtzeko higadura prozesuan laguntzen dute. Meteorizaziorako ekarpen hori onbera bada ere, batzuetan ingurumen-arazoak sor ditzake kutsatzaile posibleak forma mugikorragoetara eraldatzen badira.

Likenen ekintza meteorizatzaileak prozesu biogeofisikoak eta prozesu biogeo kimikoak dakartza (batzuk 4.2.6 Irudian azaltzen dira). Onddoen hifen barneratzea eta taloaren aldaketak dira meteorizazio fisikoan inplikaturako mekanismorik garrantzitsuenak (4.2.6.b eta 4.2.6.c Irudiak). Mikobionteek kanporatutako pisu molekular baxuko azido karboxiliko organikoek (hau da, azido oxalikoak edo zitrikoak) propietate azido eta kelanizatzaile konbinatuak dituzte. Horiek, eta arrokak osatzen dituzten mineraletan dauden metalezko katioiekin konplexuak sortzeko gai diren azido likenikoen ekoizpena meteorizazio kimikoaren adierazle nagusiak dira. Likenen ekintzatik eratorritako produktuen artean

could for sure be indicative of biological actions. Other kinds of biominerals are the carbonates, oxides, sulphates, etc. However, discerning between their physicochemical or biophysicochemical origin is so tricky under natural environmental conditions that they have not been included in this section.

(biomineral deiturikoak)²⁰ oxalatoak dira Txomin meategian ziurtasun osoz ekintza biologikoen adierazle izan daitezkeen bakarrak. Beste biomineral mota batzuk karbonatoak, oxidoak, sulfatoak eta abar dira. Hala ere, jatorri fisiko-kimikoa edo biofisiko-kimikoa bereiztea hain zaila da ingurumen-baldintza naturaletan, non ez diren atal honetan sartu.

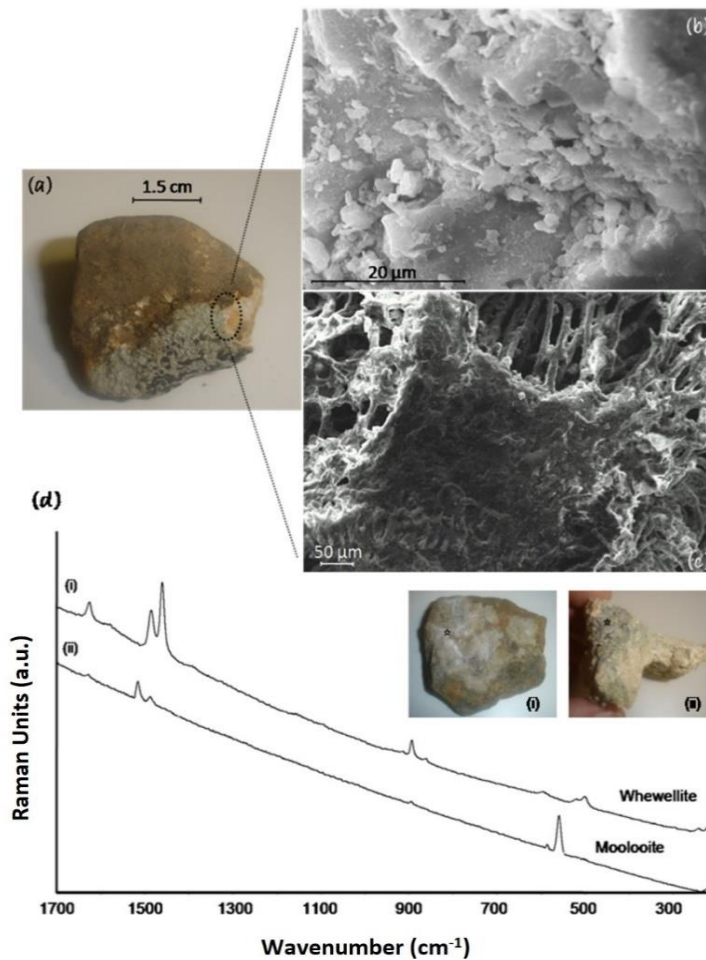


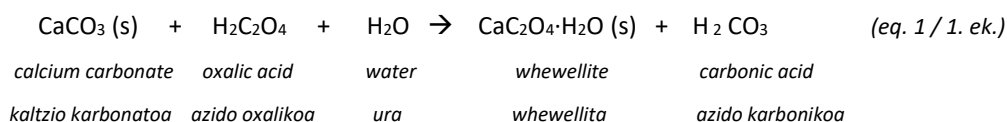
Figure 4.2.6 Evidence of biodeterioration. (1) Bio-geophysical deterioration: (a) Rock colonized by lichen with a visible peeling process, (b) SEM image of the base of lichen in the chipping edge, and (c) SEM image of the surface of the rock where the lichen is based. (2) In panel (d) biogeochemical products: (i) whewellite and (ii) moolooite spectra taken in zones marked in the corresponding photos. /

4.2.6 Irudia Biodegradazioaren ebidentziak. (1) Narriadura biogeofisikoa: (a) Likenak kolonizatutako arroka, ageriko zuriketa-prozesu batekin; (b) likenaren oinarriaren SEM irudia, ezpal-ertzean; eta (c) Likenaren oinarri den arroka gainazalaren ataratako SEM irudia. (2) (d) Produktu biogeokimikoak: (i) whewelita eta (ii) moolooite espektroak. Azken horiek argazkietan adierazitako zonaldeetan lortu ziren.

Our Raman database of oxalates is not very extensive and considering how difficult a good measurement of them could result, some could have been not defined during the analysis. That was not the case of the oxalates of calcium (whewellite, $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) and copper (moolooite, $\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot n(\text{H}_2\text{O})$, where $n < 1$) (Figure 4.2.6d).

Taldeko oxalatoen Raman espektroen datu-basea ez da oso zabala, eta kontuan hartuta zein zaila izan litekeen horiek ondo neurtzea, baliteke batzuk analisisian zehar definitu ez izana. (zenbait analisisan oxalatoa edo bestelako fase mineral baten aurrean egoteko aukera suertatu bazen ere, identifikazio ezinezko neurriak eduki dira). Hala ere, kaltzio zein kobre oxalatoen identifikazioa egitea posible izan

On calcareous rocks, such as limestone (CaCO₃) and dolomite (CaMg(CO₃)₂), as well as on rocks containing calcium-bearing minerals, calcium oxalate was predominant, usually whewellite (CaC₂O₄·H₂O). The polyhydrated oxalate weddellite (CaC₂O₄·2H₂O) was not found maybe because whewellite is the stable phase of the system calcium oxalate/water and the humidity conditions were not the optimum²¹⁻²². The most likely reaction is:



The hydrated copper oxalate or moolooite (CuC₂O₄·n(H₂O), where n < 1) of the Figure 4.2.6d was found in the contact surface of a conglomerate of rocks. Considering that there different Cu-bearing minerals were also present (Table 4.2.6), the degradation route could have been from malachite (Cu₄CO₃(OH)₂) to moolooite (CuC₂O₄·n(H₂O)) passing through brochantite (Cu₄SO₄(OH)₆)²³. The most likely redox process after the water molecules have escaped is:



and the oxidation process:



Other oxalates that appear to be present are glushinskite (MgC₂O₄·2H₂O) and humboldtine (FeC₂O₄·2H₂O)²⁴. These two cannot be confirmed because (1) the Raman spectra were not good enough, (2) the results seemed to report more than a mineral, and (3) in the case of the iron (II) oxalate (humboldtine FeC₂O₄·2H₂O) the comparison is numerical based on the bibliography and not of the

zen (whewellita, CaC₂O₄·H₂O, eta moolooita, CuC₂O₄·n(H₂O), hurrenez hurren) (4.2.6.d Irudia).

Harri karetsuetan, kareharrian (CaCO₃) eta dolomitan (CaMg(CO₃)₂), esaterako, bai eta kaltzio mineralak zituzten arroketan, kaltzio oxalatoa zen nagusi (gehienetan whewellita, CaC₂O₄·H₂O). Weddellita (CaC₂O₄·2H₂O) delako oxalato polihidratatutrik ez zen neurtu. Agian whewellita (CaC₂O₄·H₂O) kaltzio oxalato / ur-sisteman fase egonkorra delako edo/eta orekarako beharko lirakeen hezetasun baldintzak ez zirelako optimoak (behintzat analisiak egin ziren epean)²¹⁻²². Erreakzio posibleena hau da:

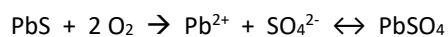
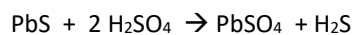
4.2.6d Irudiko kobrezko oxalato hidratatua edo moolooita (CuC₂O₄·n(H₂O), non n < 1), harri multzo baten ukipen-gainazalean aurkitu zen. Aintzat izanik Cu daramaten hainbat mineral ere bazirela, (4.2.3 Taula) degradazio-bidea malakitatik (Cu₄CO₃(OH)₂), brokantitara (Cu₄SO₄(OH)₆) eta bertatik moolooitara (CuC₂O₄·n(H₂O)) heltzea izan zitekeen²³. Ur-molekulen galeraren ondoren, eman daitekeen redox prozesurik probableena:

eta oxidazio prozesua:

Erabat ziurtatu ezin izan diren oxalato posibleak glushinkita (MgC₂O₄·2H₂O) eta humboldtina (FeC₂O₄·2H₂O) izan ziren. Ziurta ezintasunaren arrazoi nagusiak: (1) lortutako Raman espektroak ez ziren behar bezain onak izan, (2) emaitzetan mineral bat baino gehiagoren presentzia posiblea hautematen zen (ez zen mineral bakarreko espektroa), eta (3) burdin (II) oxalatoaren

whole spectra because there were no spectra available (note that in the main bands of an identical mineral there could be some oscillation from sample to sample) ^{24, 25}.

Epelde et al. ²⁶ reported a complete analysis of the entire microbial community of *Mina Txomin*. Some of the proteobacterial, bacterial, and other eukaryotic taxa identified in this work can attack the mineral by means of the acid produced from their catalysis excluding the chemical attack. This can reduce the pH of the bio oxidant environment favouring the dissolution of some minerals. An example is the galena (PbS) that could react in different ways:



Thanks to the soil accumulated during open pit activities and the elements dispensed by lichen community, among other factors, different photosynthetic species have been settled in the dumps (Figure 4.2.5 gathers some). Such biological effects do nothing but make the rock more susceptible to other forms of weathering.

As seen in Figure 4.2.7, many rocks present cracks, cavities, loss of cohesion, or other type of alteration either individually or in combination. Though many of these alterations are clearly physical, some could also be the results of a chemical attack, biological colonization, or any possible combination between the different weathering processes.

(humboldtina $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) kasuan konparazioa zenbakizkoa izan da, bibliografian oinarritua, ez zegoelako espektro erabilgarririk (kontuan izan, mineral berdinen banda nagusietan nolabaiteko oszilazioa egon daitekeela lagin batetik bestera) ^{24, 25}.

Epelde eta kideek ²⁶ Txomin meategiko mikrobio-komunitatearen azterketa oso baten berri eman zuten. Lan horretan identifikatutako taxoi proteobakterianoek, bakterianoek eta beste taxoi eukarioto batzuek minerala eraso dezakete beren katalisitik sortutako azidoaren bidez, eraso kimikoa alde batera utzita. Horrek ingurune bio-oxidatzailearen pH-a murriztu dezake mineral batzuen disoluzioaren mesedetan. Adibide bat modu ezberdinetan erreakziona dezakeen galena (PbS) da:

(eq. 4 / 4. ek)

(eq. 5 / 5. ek)

Aire zabaleko jardueretan metatutako lurzoruari eta liken-komunitateak emandako elementuei esker, besteak beste, hainbat espezie fotosintetiko finkatu dira hondakindegietan (4.2.5 Irudiak adibide batzuk biltzen ditu). Efektu biologiko horiek harriaren sentikortasuna beste meteorizazio-mota batzuetara handitu besterik ez dute egiten.

4.2.7 Irudian ikus daitekeen bezala, arroka askok pitzadurak, barrunbeak, kohesio-galera edo bestelako alterazioak dituzte, banaka zein konbinatuta ager daitezkeenak. Aldaketa horietako asko fisikoak diren arren, batzuk eraso kimiko baten, kolonizazio biologiko baten edo higadura-prozesu ezberdinen arteko konbinazio posible baten ondorio ere izan daitezke.



Figure 4.2.7 Rocks collected from dumps for further analyses. It can be observed the signs of the different biophysical stressors and the presence of efflorescences. / **4.2.7 Irudia** Hondakin-piletatik bildutako harriak. Bertan efloreszentzien presentziak eta estres biofisikoen zantzuak ikus daitezke.

To refute what the first signs indicated, a detailed analysis of the molecular phases was carried out. Conscious that the presence of secondary mineral phases of supergenic origin (Subchapter 4.1) could be numerous, it was intended to look for those produced by their storage in dumps (recent origin, not geological). To achieve this goal, the chemical analysis here exposed was focused on the surfaces that visually presented signs of some type of deterioration.

Raman spectroscopy reported several metallic oxides, sulphates, and carbonates, simple or complex, principally hydroxi-carbonates, oxy-hydroxides and sulphate-carbonates (Table 4.2.6 reports some of the most abundant). Although Pb- and Zn-bearing minerals were everywhere, the first outnumbered the second, in the same way as did inside the mine (see Subchapter 4.1).

The most frequently identified secondary minerals coincide with those found in mining galleries. On the one hand, within the weathering

Lehen zantzuak adierazten zutena ezeztatzeko, fase molekularren azterketa zehatza egin zen. Jatorri supergeneoko bigarren mailako fase mineralak (4.1 Azpikapituluua) ugariak izan zitezkeela jabetuta, ganga-zabortegeietan biltegitratzeagatik sortutakoak (duela gutxikoak, ez geologikoak) bilatu nahi izan ziren. Helburu hori lortzeko, hemen azaldutako analisi kimikoa nolabaiteko narriaduraren zantzuak zituzten gainazalean zentratu zen.

Raman espektroskopiak hainbat oxido metaliko, sulfato eta karbonato sinpleren edo konplexuren berri eman zuen, batez ere hidroxiki karbonatoen, oxiki hidroxidoen eta sulfato karbonatoen (4.2.6 Taulan agertzen dira ugarieneko batzuk). Pb eta Zn zituzten mineralak nonahi zeuden ere, lehenengoak bigarrenak baino gehiago ziren kopuruz, meategiaren barruan gertatzen zen bezala (ikus 4.1 Azpikapituluua).

Gehien identifikatutako bigarren mailako mineralak bat datoz meatze-galerietan aurkitutakoekin. Alde batetik,

zone galena (PbS) alters to secondary lead minerals. Thus, the upper part of galena (PbS) deposits often contains a coat of anglesite (PbSO₄), cerussite (PbCO₃), or pyromorphite (Pb₅(PO₄)₃Cl). Nodules of anglesite (PbSO₄) and cerussite (PbCO₃) with a banded structure and a galena (PbS) core are common. Lead oxides such as litharge (PbO), massicot (PbO), or plattnerite (PbO₂) are also highly distributed. On the other hand, by effects of different weathering processes (organic and inorganic) sphalerite (ZnS) has basically changed into gunningite ((Zn,Mn)SO₄·H₂O), hemimorphite (Zn₄(Si₂O₇)(OH)₂·H₂O), hydrozincite (Zn₅(CO₃)₂(OH)₆), smithsonite (ZnCO₃), and zincite (ZnO). To avoid redundant information and considering that the quality of the results is equally good, this part of the work exposes the Raman spectra of a bulk of minerals that are different to those included in Subchapter 4.1 (Figures 4.2.8-4.2.11).

meteorizazio-eremuaren barruan, galena (PbS) berunezko bigarren mailako mineral bihurtzen da. Horrela, galena-metaketen (PbS) goiko aldeak, sarritan, anglesita- (PbSO₄), zerusita- (PbCO₃) edo piromorfita- (Pb₅(PO₄)₃Cl) geruza bat izaten du. Banda-egitura eta galena-nukleoa (PbS) duten anglesita-noduluak (PbSO₄) eta zerusita-noduloak (PbCO₃) ohikoak dira. Berunezko oxidoak ere oso hedatuta daude, hala nola lithargea (PbO), masakota (PbO) edo plattnerita (PbO₂). Bestalde, hainbat meteorizazio-prozesuren (organikoak zein ez-organikoak) ondorioengatik, esfalerita (ZnS), funtsean gunningita ((Zn,Mn)SO₄·H₂O), hemimorfita (Zn₄(Si₂O₇)(OH)₂·H₂O), hidrozinzita (Zn₅(CO₃)₂(OH)₆), smithsonita (ZnCO₃) eta zinzita (ZnO) bihurtu da. Informazio errepikakorra saihesteko eta emaitzen kalitatea ere ona dela kontuan hartuta, lanaren zati honetan 4.1 Azpikapituluan (4.2.8-4.2.11 Irudiak) sartutakoez bestelako mineral-multzoko baten Ramanen espektroak erakusten ditu.

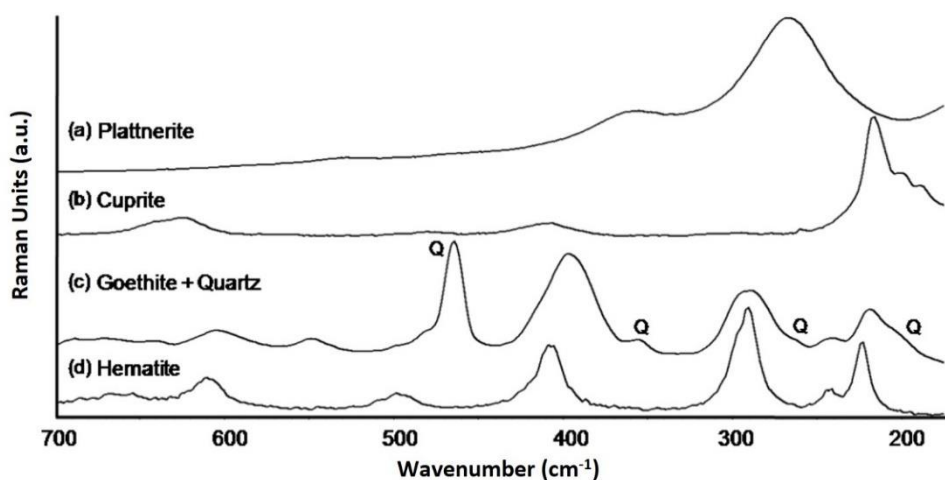


Figure 4.2.8 Some of the oxides identified. / 4.2.8 Irudia Identifikatutako oxido batzuk.

Table 4.2.6 Chemical information of some of the minerals found in the dumps. / **4.2.6 Taula** Hondakin-piletan aurkitutako zenbait mineralen informazio kimikoa.

Mineral name / Mineralaren izena	Molecular formula / Formula molekularra	ν (cm ⁻¹) (principal Raman bands) ^a / ν (cm ⁻¹) (Raman banda nagusienak) ^a
<i>Calcite</i> *	CaCO ₃	154 ^{vw} , 281 ^m , 712 ^m , 1086 ^{vs} , 1435 ^{vw} , 1748 ^{vw}
<i>Dolomite</i> *	CaMg(CO ₃) ₂	175 ^w , 298 ^m , 726 ^w , 1097 ^{vs} , 1442 ^{vw} , 1758 ^{vw}
<i>Gypsum</i>	CaSO ₄ ·2H ₂ O	116 ^{vw} , 413 ^m , 493 ^m , 619 ^w , 670 ^w , 1008 ^{vs} , 1135 ^m
<i>Whewellite</i>	CaC ₂ O ₄ ·H ₂ O	223 ^s , 250 ^w , 504 ^s , 521 ^s , 595 ^w , 897 ^{vs} , 1464 ^{vs} , 1491 ^s , 1610 ^w
<i>Eskolaite</i>	Cr ₂ O ₃	551 ^{vs} , 614 ^w , 654 ^{vw} , 690 ^w , 1381 ^{vw}
<i>Brochantite</i>	Cu ₄ SO ₄ (OH) ₆	140 ^w , 211 ^w , 332 ^{vs}
<i>Covellite</i> *	CuS	471 ^s , 263 ^w
<i>Cuprite</i>	Cu ₂ O	143 ^w , 215 ^{vs} , 408 ^w , 622 ^w
<i>Malachite</i>	Cu ₂ CO ₃ (OH) ₂	149 ^{vs} , 173 ^{vs} , 211 ^s , 255 ^s , 335 ^s , 407 ^{vs} , 482 ^s , 506 ^s , 1026 ^w , 1066 ^w , 1483 ^{vs} , 3404 ^{vs} , 3475 ^{vs}
<i>Moolooite</i>	CuC ₂ O ₄ ·n(H ₂ O), n<1	207 ^{vs} , 301 ^w , 558 ^{vs} , 586 ^s , 609 ^w , 834 ^w , 925 ^w , 1486 ^w , 1518 ^{vs}
<i>Wittichenite</i>	Cu ₃ BiS ₃	133 ^{vs} , 148 ^s , 162 ^w , 287 ^s
<i>Goethite</i>	αFeO(OH)	208 ^m , 244 ^m , 299 ^m , 388 ^s , 480 ^w , 549 ^m
<i>Hematite</i>	Fe ₂ O ₃	225 ^{vs} , 292 ^{vs} , 409 ^s , 496 ^w , 610 ^m
<i>Lepidochrocite</i>	FeO(OH)	251 ^m , 384 ^w , 528 ^m , 648 ^w , 1310 ^s , 1526 ^s
<i>Maghemite</i>	Fe ₂ O ₃	370 ^w , 510 ^w , 670 ^w , 720 ^w , 1380 ^w , 1578 ^w
<i>Magnetite</i>	Fe ²⁺ Fe ³⁺ ₂ O ₄	310 ^{vw} , 536 ^w , 667 ^{vs}
<i>Pyrite</i> *	FeS ₂	372 ^{vs} , 338 ^s , 425 ^{vw}
<i>Siderite</i>	FeCO ₃	191 ^w , 299 ^m , 515 ^{vw} , 740 ^w , 1094 ^{vs} , 1481 ^{vw} , 1741 ^w
<i>Rhodochrosite</i>	MnCO ₃	187 ^w , 287 ^m , 511 ^{vw} , 734 ^w , 1086 ^{vs}
<i>Gaspeite</i>	NiCO ₃	226 ^w , 337 ^s , 739 ^{vw} , 1089 ^{vs}
<i>Anglesite</i>	PbSO ₄	438 ^m , 449 ^m , 606 ^w , 641 ^{vw} , 977 ^{vs} , 1050 ^w , 1156 ^w
<i>Cerussite</i>	PbCO ₃	148 ^m , 846 ^w , 1062 ^{vs} , 1334 ^w
<i>Descloizite</i>	PbZn(VO ₄)(OH)	154 ^{vw} , 194 ^{vw} , 308 ^w , 346 ^w , 387 ^{vw} , 439 ^w , 783 ^s , 851 ^{vs}
<i>Galena</i> *	PbS	138 ^{vs} , 154 ^{vs}
<i>Plattnerite</i>	PbO ₂	138 ^{vs} , 224 ^{vw} , 322 ^{vw}
<i>Vanadinite</i>	Pb ₅ (VO ₄) ₃ Cl	323 ^w , 353 ^w , 735 ^{vw} , 789 ^s , 825 ^{vs}
<i>Quartz</i> *	SiO ₂	204 ^m , 355 ^w , 392 ^{vw} , 464 ^{vs} , 681 ^w , 747 ^w , 1160 ^{vw} , 1339 ^{vw} , 1527 ^m
<i>Adamite</i>	Zn ₂ AsO ₄ (OH)	209 ^w , 231 ^s , 253 ^s , 377 ^w , 421 ^w , 493 ^w , 536 ^w , 820 ^w , 845 ^{vs} , 887 ^{vs}
<i>Hydrozincite</i>	Zn ₅ (CO ₃) ₂ (OH) ₆	231 ^m , 386 ^s , 736 ^m , 1061 ^{vs}
<i>Smithsonite</i>	ZnCO ₃	187 ^w , 296 ^s , 729 ^w , 1090 ^{vs} , 1403 ^m , 1599 ^{vw} , 1728 ^w
<i>Sphalerite</i> *	ZnS	173 ^w , 215 ^m , 296 ^m , 345 ^{vs} , 390 ^w , 413 ^{vw} , 630 ^{vw} , 659 ^w

(a) vs very strong, s strong, m medium, w weak, vw very weak.
s indartsua, m ertaina, w ahula, vw oso ahula.

* Classified only as old secondary minerals. / (a) vs oso indartsua,
* Mineral sekundario zahar gisa sailkatuak.

The case shown in Figure 4.2.9, where differences in the relative intensities of the integrating components of the Raman spectrum are visible, was not unusual. Such casuistry was often observed in those cases where the Raman spectrum plotted the combination of gypsum-anhydrite (CaSO₄·2H₂O- CaSO₄) or gypsum-Fe

4.2.9 Irudian agertzen den kasua, Raman espektroko osagai integratzaileen intentsitate erlatiboetan desberdintasunak hautematen diren kasua, ez da ezohikoa Kasuistika hori sarritan ikusi zen Raman espektroak gipsuma-anhidrita (CaSO₄·2H₂O- CaSO₄) edo gipsuma-Fe (CaSO₄·2H₂O-Fe), zein Pb edo Zn karbonatoen

(CaSO₄·2H₂O-Fe), Pb, or Zn carbonates konbinazioa marrazten zituen kasuetan (4.2.9 eta 4.2.10 Irudiak). (Figures 4.2.9 and 4.2.10).

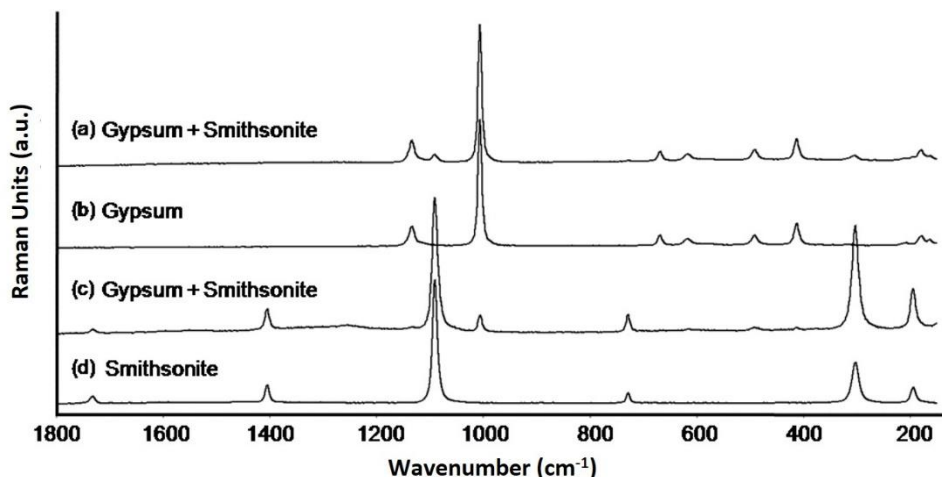


Figure 4.2.9 Examples of the sulphates identified both individually and jointly. / 4.2.9 Irudia Bakarka zein konbinazioz agertutako sulfatoen adibideak.

Other metal/metalloid-bearing minerals were also found. Among all, Ag, As, Cr, Cu, Mn, Ni, and V should be highlighted. Nonetheless, besides being able to alter the environmental quality they can also become dangerous to human health. Figure 4.2.11 shows several of these secondary minerals, whose origin seems to be the weathering of both the impure minerals and/or the associated minerals typical of MVT deposits.

Metalak/metaloideak zeramatzaten beste mineral batzuk ere aurkitu ziren. Guztien artean, Ag, As, Cr, Cu, Mn, Ni eta V nabarmendu behar dira. Hala ere, ingurumenaren kalitatea aldatzeaz gain, arriskutsuak ere izan daitezke gizakien osasunerako. 4.2.11 Irudiak mineral sekundario horietako batzuk erakusten ditu, eta badirudi horien jatorria MVT metaketetan ohikoak diren mineral ez puruen eta haiei lotutako mineralen meteorizazioa dela.

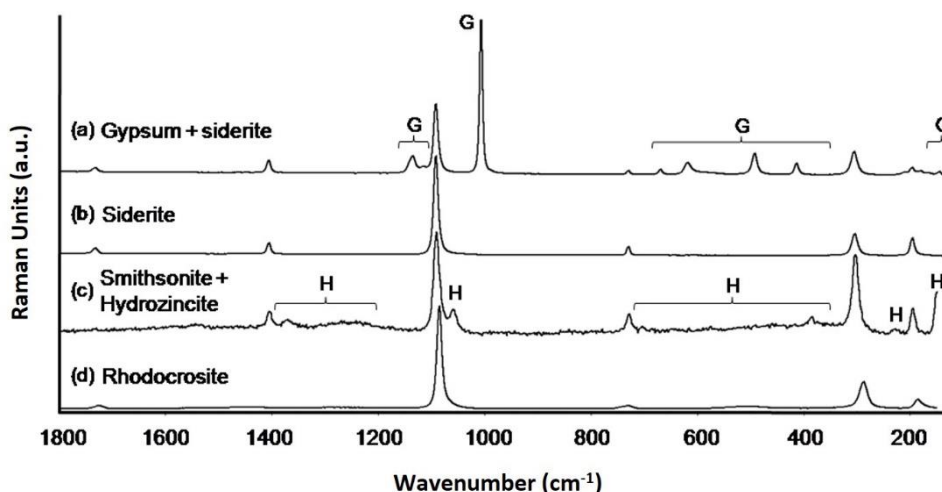
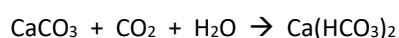


Figure 4.2.10 Some of the identified carbonates, both individually and jointly with other carbonates or sulphates. / 4.2.10 Irudia Aurkitutako zenbait karbonato bakarka zein konbinazioz bestelako karbonatoekin edo sulfatoekin.

At this point, it should be highlighted that as happens in the complexity of natural systems (i.e., synergetic and antagonist reactions, presence of countless factors to consider), the assignment of the presence of each mineral to a concrete reaction is a tricky task that goes behind the objective of this study. However, some of the most common chemical reactions that may have happened are:

- i. Carbonation of calcite (CaCO_3) results in the formation of soluble calcium bicarbonate:



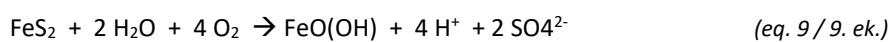
- ii. Hydration and carbonation of dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) that generates soluble salts:



- iii. Hydration of anhydrite (CaSO_4) to obtain gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$):



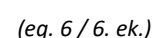
- iii. Oxidation of sulphides:



Single-point Raman analysis has proved to be an excellent choice for the investigation of a specific location on a sample, but it is limited in that it requires the user to select a point (usually based solely on a visual image or on a limited survey of the sample). Sometimes, this is a sufficient approach, but it is not always easy to identify the important locations on the sample and it can take some time to find a specific region of interest. In fact, we may be ignoring areas that really have interest such as those in which the weathering process is incipient and not visible to the naked eye. There is also the question of how much representative that single position can be of the rest of the sample. There are various ways of increasing the effective spot size to cover more sample surface, but with that approach the spectrum becomes a convolution of many different components. While it still is possible to

Puntu honetara iritsita, azpimarratzekoa da, sistema naturalen konplexutasunean gertatzen den bezala (hau da, erreakzio sinergikoen eta antagonisten presentzia, zein kontuan hartu beharreko bestelako faktore kontaezinak bezala), mineral bakoitzaren presentzia erreakzio zehatz bati esleitzea lan zaila dela eta azterketa honen helburutik haratago doala. Hala ere, gerta zitezkeen erreakzio kimiko ohikoenetako batzuk hauek dira:

- i. Kaltzitaren (CaCO_3) karbonatatzek kaltzio bikarbonato disolbagarria sortzen du:



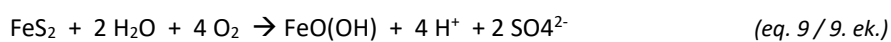
- ii. Gatz disolbagarriak sortzen dituen dolomitaren ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) hidratazioa eta karbonatazioa:



- iii. Anhidritaren (CaSO_4) hidrolisia gipsuma ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) lortzeko:



- iv. Sulfuroen oxidazioa:



Puntu bakarrek Raman analisiak erakutsi du aukera bikaina dela lagin batean kokapen espezifiko bat ikertzeko, baina mugatuta dago erabiltzaileak puntu bat aukeratzea eskatzen duelako (normalean azterketa bisual batean edo laginaren azterketa mugatu batean soilik oinarrituta). Batzuetan, hurbilketa hori nahikoa da, baina ez da beti erraza izaten laginaren leku garrantzitsuak identifikatzea eta denbora pixka bat behar izan daiteke intereseko eremu zehatz bat aurkitzeko. Izan ere, benetan interesgarriak diren gunek alde batera utzi ditzakegu, meteorizazio-prozesua hasiberria den eta begi hutsez ikusten ez den eremuak, esaterako. Beste galdera bat ere badago: posizio bakar hori zenbateraino izan daitekeen gainerako laginaren adierazgarri. Hainbat modu daude puntuaren tamaina eraginkorra handituz laginaren azalera gehiago estaltzeko baina hurbilketa horrekin

deconvolute this spectrum into component contributions, all the spatial information is lost.

To overcome these limitations, Raman imaging was applied. It has provided a powerful alternative where larger areas of the sample can be analysed and still preserve the spatial information. Covering larger areas of the sample provides confidence that important areas are not being missed. Additionally, the vast amounts of data generated by Raman imaging gives a more statistically relevant analysis of the sample.

espektroa osagai desberdin askoren konboluzioa bihurtzen da edo bihurtzeko aukera dauka. Hala ere, espektro hori dekonboluzioz osagaien ekarpenetan banatu badaiteke ere, informazio espazial guztia galdu egiten da.

Muga horiek gainditzeko, Raman irudia aplikatu zen. Izan ere, aukera indartsu bat eskaintzen zuen, lagineko eremu zabalagoak aztertzeko eta espazioko informazioa gordetzen jarraitzeko. Lagineko eremu zabalagoen estaldurak eremu garrantzitsuak alde batera ez uztea bermatzeaz gain, Raman irudiek sortutako datu-kopuru handiak laginaren analisi estatistikoki esanguratsuagoa ematen du.

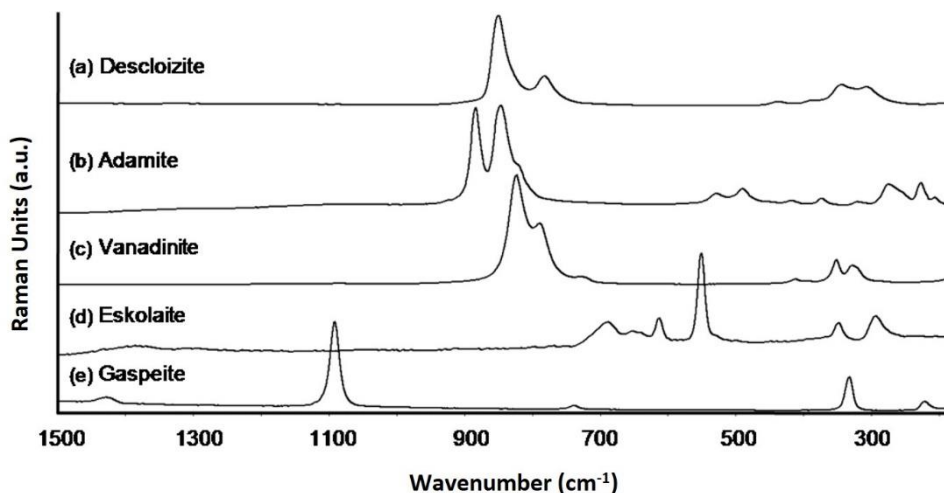


Figure 4.2.11 Other minerals, less frequently found, containing metal/metalloids classified as hazardous. / 4.2.11 Irudia Maiztasun gutxiagorekin aurkitutakoak bina metal/metalloide arriskutsuak dituzten bestelako mineralak.

The following are some of the examples obtained in different wastes under the measurement conditions and data treatment summarized in Table 4.2.7. The images could have been collected at lower speed and higher number of scans to improve signal-to-noise ratio. However, the measurements done in streamLine with total time below two hours were sufficient for the goal of the analysis.

Jarraian, 4.2.7 Taulan laburbildutako datuen neurketa- eta tratamendu-baldintzen arabera hondakin desberdinetan lortutako adibideetako batzuk aurkezten dira. Irudiak abiadura txikiagoan eta miaketa handiagoetan bil zitezkeen, seinale-zarata erlazioa hobetzeko asmoz. Hala eta guztiz ere, bi ordutik beherako guztizko denbora tarteetan egindako neurketak nahikoak izan ziren atal honetan bilatzen ziren analisisien helbururako.

Table 4.2.7 Instrumental conditions of the Raman image measurements. (In all cases the laser was of 514 nm and the pixel size 65 μm .) / **4.2.7 Taula** Raman irudien neurketen baldintza instrumentalak (Kasu guztietan, laserra 514 nm-koa izan zen eta pixelaren neurria 65 μm -koa)

Figure 4.2.12 / 4.2.12 Irudia	Objective / Objektiboa: 50X	Objective / Objektiboa: 50X	Figure 4.2.13 / 4.2.13 Irudia
	Laser power / Laser energia: 50% / % 50	Laser power / Laser energia: 100% / % 100	
	Area / Azalera: 200 x 180 μm	Area / Azalera: 185 x 100 μm	
	Number of spectra / Espekto kopurua: 3842	Number of spectra / Espekto kopurua: 2738	
	Exposure time (per spectrum) / Esposizio- denbora (espektroko): 50 s	Exposure time (per spectrum) / Esposizio- denbora (espektroko): 40 s	
Data analysis / Datu-analisia: PCA		Data analysis / Datu-analisia: PCA	
Figure 4.2.14 / 4.2.14 Irudia	Objective: 20X	Objective / Objektiboa: 50X	Figure 4.2.15 / 4.2.15 Irudia
	Laser power / Laser energia: 50% / % 50	Laser power / Laser energia: 50% / % 50	
	Area / Azalera: 170 x 140 μm	Area / Azalera: 130x 100 μm	
	Number of spectra / Espekto kopurua: 4797	Number of spectra / Espekto kopurua: 5304	
	Exposure time (per spectrum) / Esposizio- denbora (espektroko): 50 s	Exposure time (per spectrum) / Esposizio- denbora (espektroko): 40 s	
Data analysis / Datu-analisia: PCA		Data analysis / Datu-analisia: MCR	

Figure 4.2.12 shows Raman spectra and video images collected from a portion of galena (PbS) that is based on a principal component analysis, or PCA (see Chapter 3), of the Raman data. The varying colours represent different principal component score maps identified by the PCA analysis routine, which provide an indication of where those individual chemical species can be found within the imaged region. These were: a background of galena (PbS) in yellow with traces of anglesite (PbSO₄) in green, cerussite (PbCO₃) in turquoise, and gypsum (CaSO₄·2H₂O) in pink. The corresponding principal component loads are also exposed in panel *f* of the same picture.

As has been extensively studied, the weathering and transformation of parent Pb minerals to secondary Pb minerals is a complex process that depends on several factors. This image represents one of the patterns of the weathering of the galena (PbS) in *Mina Txomin*. Here, the simultaneous presence of anglesite (PbSO₄) and cerussite (PbCO₃)

4.2.12 Irudiak galena (PbS) zati batetik jasotako Raman neurriak eta Raman irudiak erakusten ditu. Azken horiek osagai nagusien azterketa batean oinarritzen da (PCA) (ikusi 3. Kapitulua). Kolore ezberdinek PCA analisi-errutinaren bidez identifikatutako osagai nagusien proiektzio-mapa ezberdin nagusiak adierazten dituzte (ingelesezko *scores*), banako espezie kimiko horiek irudiaren eremuaren barruan non aurki daitezkeen adierazten dutenak. Kasu konkretu honetakoak ondorengoak izan ziren: galenazko (PbS) hondo bat horiz, anglesita (PbSO₄) arrastoak berdez, zerusita (PbCO₃) turkesaz eta gipsuma (CaSO₄·2H₂O) arrosaz. Osagai nagusien aldagaien proiektzioa (ingelesezko *loading*) irudi bereko *f* atalean daude ikusgai.

Asko aztertu den bezala, Pb-ren jatorrizko mineralak meteorizatzea eta bigarren mailako Pb-ko mineral bihurtzea prozesu konplexua da, hainbat faktoreren mende dagoena. Irudi honek Txomin meategiko galenaren (PbS) meteorizazio-ereduetako bat erakusten du. Hemen, anglesita (PbSO₄) eta zerusita (PbCO₃) aldi berean

may be suggesting the presence of different weathering processes that are dependent on the composition of the surrounding waters. On the one hand, an acidic media that favours the presence of gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) and the formation of a layer of anglesite (PbSO_4) that covers and protects the galena (PbS). On the other hand, carbonate rich waters that are beginning to form lead carbonates.

egoteak inguruko uren konposizioaren mende dauden meteorizazio-prozesu ezberdinak egotea iradoki dezake. Alde batetik, ingurune azido bat, gipsuma ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) agertzea eta galena (PbS) estaltzen eta babesten duen anglesita (PbSO_4) geruza bat sortzea errazten duena. Bestalde, berunezko karbonatoak sortzen hasten diren karbonato ugariko urak.

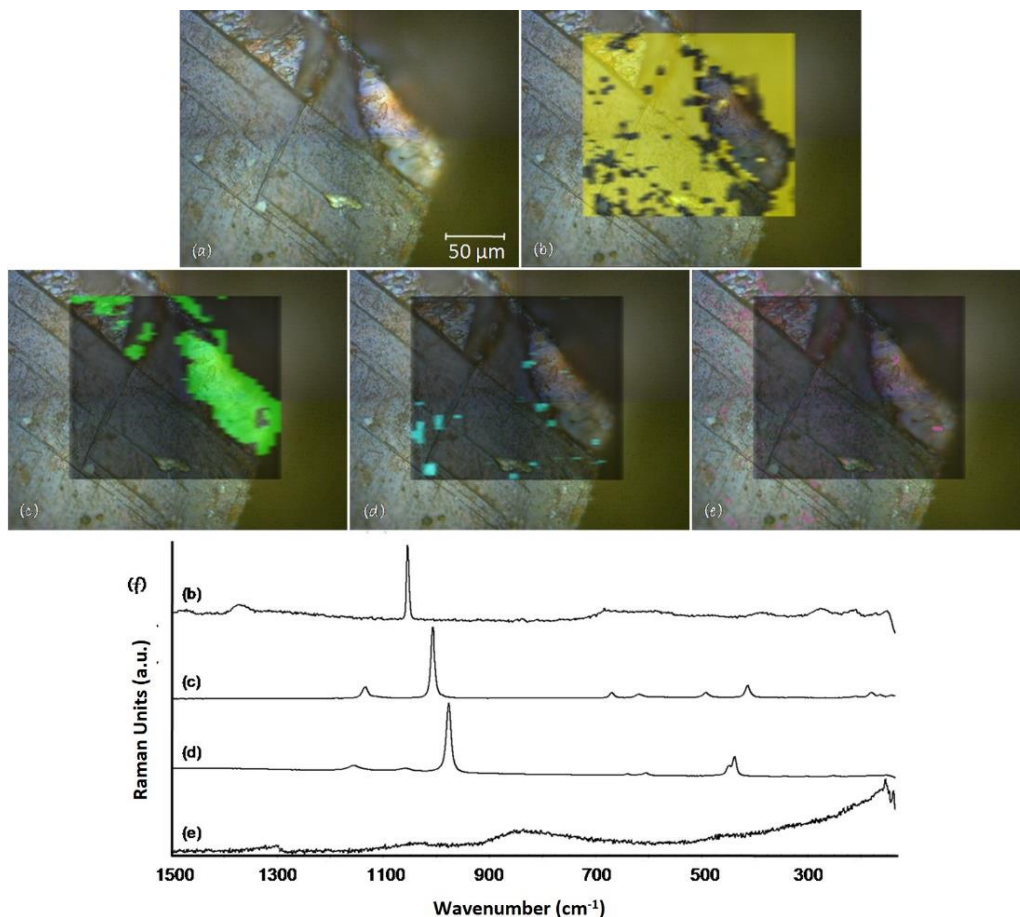


Figure 4.2.12 Raman image of the surface of a waste rock: (a) white light image; the score maps: (b) galena (PbS), (c) anglesite (PbSO_4), (d) cerussite (PbCO_3), and (e) gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$); and (f) the corresponding loads. / **Figure 4.2.12** Irudia Hondakin-harri baten gainazaleko Raman irudia. (a) argi zuriko irudia eta ondokoak laginen proiektzio-mapak (ingelesezko scores): (b) galenarena (PbS), (c) anglesitarena (PbSO_4), (d) zerusitarena (PbCO_3), eta gipsumarena ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$); eta (f) aldagaien proiektzioak (ingelesezko loadings).

Evaluating the presence or absence of different carbonate minerals provides considerable details on the formation environment. Distinguishing between different types of carbonate types is not always easy. Chemically they can have very similar or even the same composition. Dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) can be distinguished from calcite

Hainbat mineral karbonataturen presentziaren edo gabeziaren ebaluazioak xehetasun handiak ematen ditu eraketa-inguruneari buruz. Karbonato mota ezberdinak bereiztea ez da beti erraza, kimikoki konposizio oso antzekoa izan baitezakete, baita berdina ere. Raman espektroskopia erabiliz, dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) kaltzitatik (CaCO_3) eta

(CaCO_3) and siderite (FeCO_3) using Raman spectroscopy. The carbonate peak in calcite (CaCO_3) at 1086 cm^{-1} is shifted to 1099 cm^{-1} in dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) and 1094 cm^{-1} in siderite (FeCO_3).

Figure 4.2.13 shows the surface of a carbonate rock. In this case, turquoise indicates siderite (FeCO_3), green indicates dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), and yellow indicates calcite (CaCO_3). Interestingly in the white light image, unlike in the previous situation, the compositions of efflorescence and small particles that are deposited on a background of siderite (FeCO_3) can be observed.

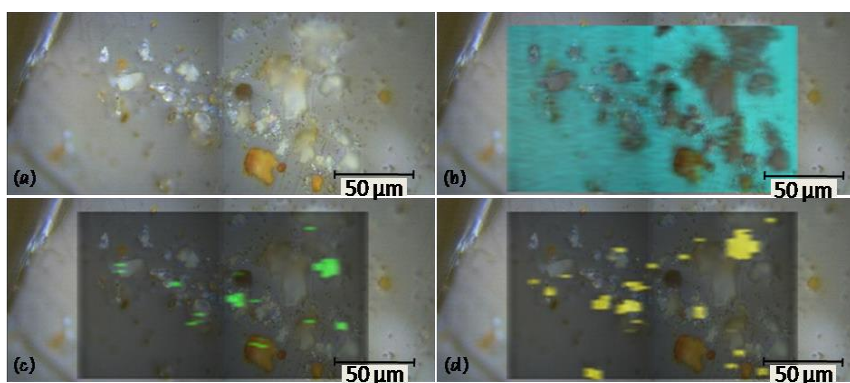


Figure 4.2.13 Raman image of the surface of a waste rock with depositions and efflorescences: (a) white light image, (b) siderite (FeCO_3), (c) dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), and (d) calcite (CaCO_3). **4.2.13 Irudia** Gainazalean deposizioak eta efloreszentziak dituen harri hondar baten Raman irudia: (a) argi zuriko irudia, (b) siderita (FeCO_3), (c) dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), eta (d) kaltzita (CaCO_3).

Something similar happens with iron oxides of Figure 4.2.14. The Raman image obtained in an altered zone of a waste rock was able to indicate the simultaneous presence of goethite ($\alpha\text{FeO}(\text{OH})$) and maghemite (Fe_2O_3). Whether the origin of the maghemite (Fe_2O_3) is the oxidation of spinels (MgAl_2O_4) containing Fe (II) or is formed through dehydration and transformation of certain iron oxyhydroxide minerals such as goethite ($\alpha\text{FeO}(\text{OH})$) it is indicative of weathering processes as is the goethite ($\alpha\text{FeO}(\text{OH})$) itself. Since punctual analysis gave the same results, the transformation of goethite ($\alpha\text{FeO}(\text{OH})$) in maghemite (Fe_2O_3) by laser effect is discarded.

sideritatik (FeCO_3) bereiz daiteke. Karbonato-tontorra kaltzitan 1086 cm^{-1} -an agertzen da, dolomitan ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) 1099 cm^{-1} -ra mugitzen da eta sideritan (FeCO_3) 1094 cm^{-1} -ra.

4.2.13 Irudiak karbonato harri baten azalera erakusten du. Kasu honetan, turkesak siderita (FeCO_3) adierazten du, berdeak dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), eta horiak kaltzita (CaCO_3). Bitxia bada ere, argi zuriko irudian, aurreko egoeran ez bezala, sideritazko (FeCO_3) oinarri batean metatzen diren efloreszentzien eta partikula txikien konposizioak ikus daitezke.

Antzeko zerbait gertatzen da 4.2.14 Irudian agertzen diren burdin oxidoekin. Harri baten eremu eraldatuan lortutako Raman irudiak aldi berean goethita ($\alpha\text{FeO}(\text{OH})$) eta maghemita (Fe_2O_3) zeudela adierazten zuen. Bai maghemitaren (Fe_2O_3) jatorria Fe (II) duten espinelen (MgAl_2O_4) oxidazioa bada, bai goethita ($\alpha\text{FeO}(\text{OH})$) bezalako burdinazko mineral oxihidroxido batzuen deshidratazio eta transformazioaren bidez sortzen bada, bere agertze hutsa meteorizazio-prozesuen adierazle da; goethita ($\alpha\text{FeO}(\text{OH})$) beraren presentziak adierazten duen bezala. Egindako analisi puntualek emaitza berdink eman zituztenez, goethita ($\alpha\text{FeO}(\text{OH})$) laser effect is discarded.

The case set out in Figure 4.2.15 deserves an especial attention due to the large number of mineral phases detected in the area mapped. The Raman image is based on multivariate curve resolution, or MCR, analysis of the Raman data. The varying colours represent the seven different components identified by the MCR analysis routine: malachite ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$) in green, magnetite ($\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$) in pink, siderite (FeCO_3) in red, a mixture of lepidochrocite ($\gamma\text{-FeO}(\text{OH})$) and magnetite ($\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$) in blue, brochantite ($\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$) in turquoise, covellite (CuS) in yellow, and wittichenite (Cu_3BiS_3) in grey.

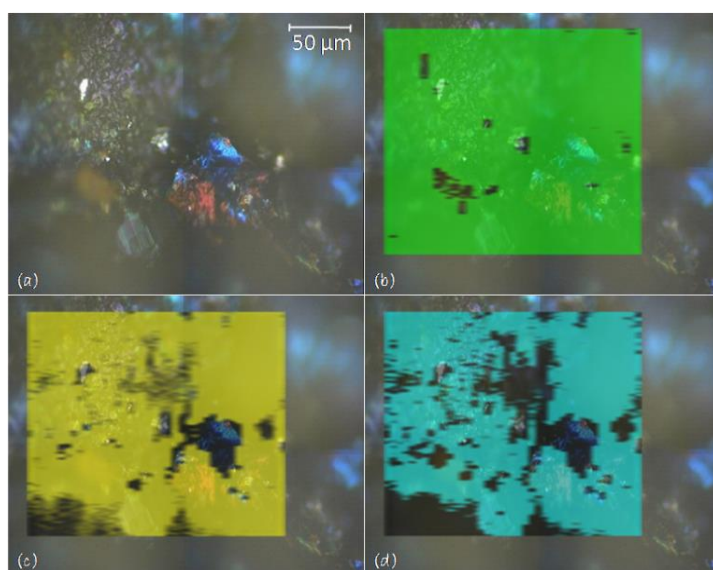


Figure 4.1.14 Raman image of an efflorescence zone: (a) white light image, (b) quartz (SiO_2), (c) goethite ($\alpha\text{FeO}(\text{OH})$), and (d) goethite ($\alpha\text{FeO}(\text{OH})$) with maghemite (Fe_2O_3). / **4.1.14 Irudia** Efloreszentzia zonalde baten Raman irudia: (a) argi zuriko irudia, (b) kuartzoa (SiO_2), (c) goethita ($\alpha\text{FeO}(\text{OH})$), eta (d) goethita ($\alpha\text{FeO}(\text{OH})$) maghemitarekin (Fe_2O_3).

Although there were differences in their relative abundances, it should be highlighted that the list of minerals present herein were detected in both the waste rocks and the efflorescence that such rocks presented in their exposed surfaces. Regarding the seasonal variability it should also be stated that the efflorescences found were fewer in the winter campaign. They were mainly located in nooks and shady areas, while in the summer sampling they

efektuz maghemitara (Fe_2O_3) eraldatu izanaren posibilitatea baztertu zen.

4.2.15 Irudian jasotako kasuak arreta berezia merezi du, aztertutako eremuan fase mineral ugari antzeman baitira. Raman irudia Raman datuen kurba aldeaniztunaren bereizmenaren bidezko analisisian oinarritzen da (ingelesezko *Multivariate Curve Resolution, MCR*). Koloreek MCR analisiaren errutinak identifikatutako zazpi osagai desberdinak irudikatzen dituzte: malakita ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$) berdez, magnetita ($\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$) arrosaz, siderita (FeCO_3) gorritz, lepidokrozita ($\gamma\text{-FeO}(\text{OH})$) eta magnetita ($\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$) nahastea urdinez, brokantita ($\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$) turkesaz, kobelita (CuS) horiz eta wittichenita (Cu_3BiS_3) grisez.

Ugaritasun erlatiboetan ezberdintasunak zeuden arren, nabarmendu behar da hemen dauden mineralen zerrenda bai hondakin-harrietan bai harri horiek gainazaletan zituzten efloreszentzietan hauteman zela. Urtaroen aldagarritasunari dagokionez, adierazi behar da aurkitutako efloreszentziak urriagoak izan zirela neguko kanpainen. Neguan batez ere zokogune eta gune itzaltsuetan zeuden, eta udako laginketan, berriz,

were more widely distributed along the different wastes stacked in the dumps. zabortegetan pilatutako hondakinetan zehar sakabanatuago aurkitzen ziren.

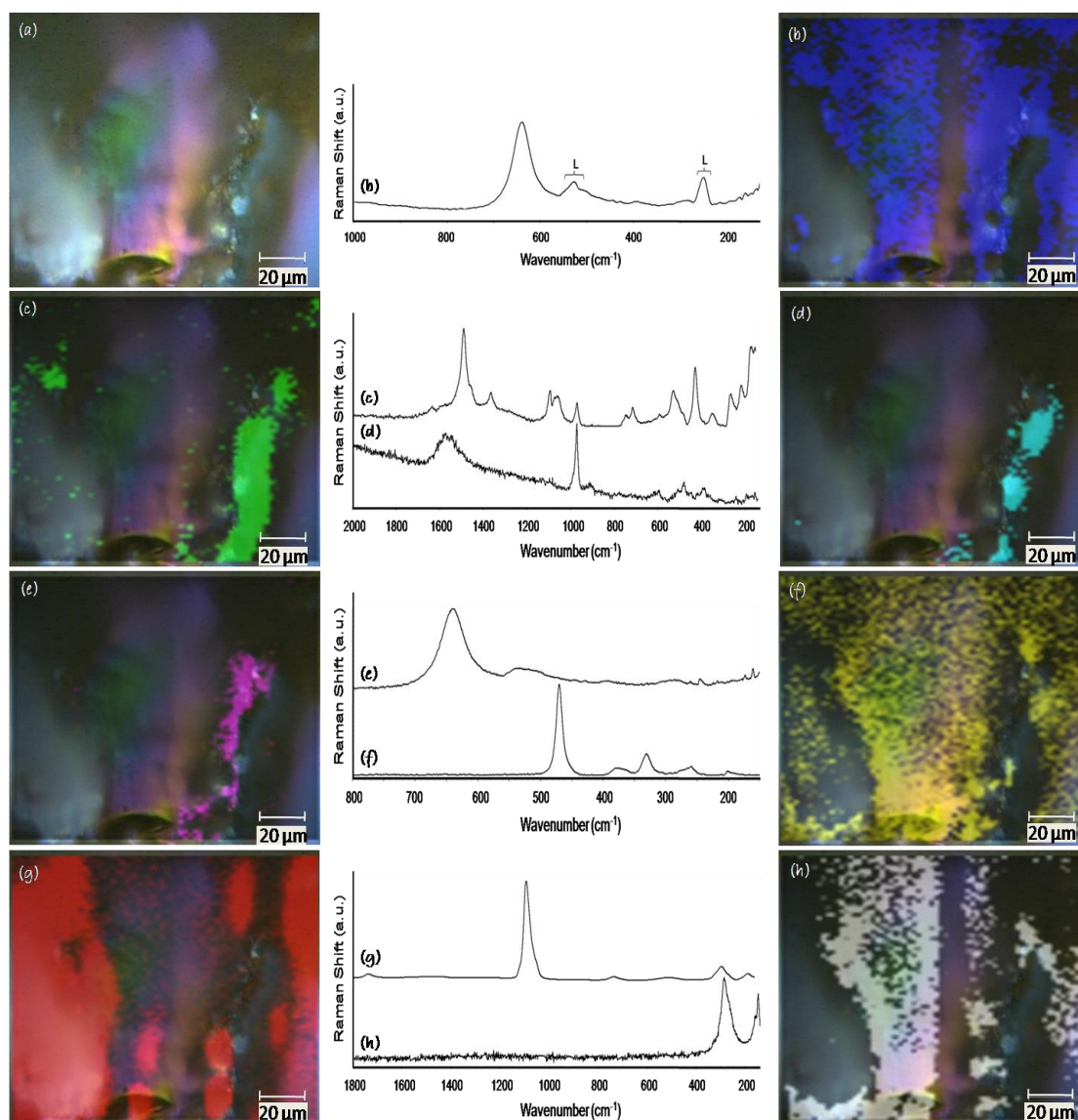


Figure 4.2.15 Principal component score maps and corresponding loads obtained by Raman imaging of an efflorescence zone: (a) white light image, (b) lepidocrocite ($\gamma\text{Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH})$) with magnetite ($\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$), (c) malachite ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$), (d) brochantite ($\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$), (e) magnetite ($\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$) (f) covellite (CuS), (g) siderite (FeCO_3), and (h) wittichenite (Cu_3BiS_3). / **4.2.15 Irudia** Efloreszentzia eremu baten Raman irudia aplikatuz lortutako osagai nagusiaren laginen proiektzio-mapak eta dagozkien aldagaien proiektzio-mapak: (a) argi zurizko irudia, (b) lepidokrozita ($\gamma\text{Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH})$) magnetitarekin ($\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$), (c) malakita ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$), (d) brokantita ($\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$), (e) magnetita ($\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$) (f) kobellita (CuS), (g) siderita (FeCO_3) eta (h) wittichenita (Cu_3BiS_3).

Gravel and pebbles of small size where easy to see everywhere. Figure 4.2.16 shows some examples of small size. The study of the surfaces of stone chips, efflorescences and disintegrated material at higher magnifications by SEM (Figure 4.2.17) helps to understand how easily they can or not be blown and/or washed away.

Hartxintzar eta hartxintzar txikiak erraz ikusten ziren nonahi. 4.2.16 Irudiak tamaina txikiko adibide batzuk erakusten ditu. Harri zatien, efloreszentzien eta material desintegratuaren gainazalak SEM bidez handitzen direnean (4.2.17 Irudia), haizeak eta/edo zein erraz eraman ditzakeen edo ez ulertzen laguntzen du.

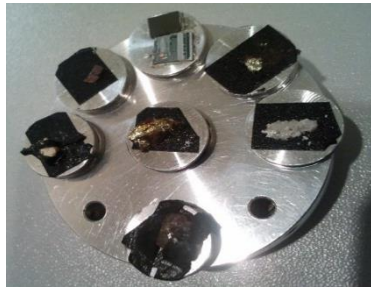


Figure 4.2.16 SEM sample carousel with stone chips, efflorescences and disintegrated material. / **4.2.16 Irudia** SEM laginen karrusela hartxintzarrekin, efloreszentziekin eta material desintegratuarekin.

The images of Figure 4.2.17 show the presence of particles of small diameter whose occurrence can largely be due to weathering processes. This fact cannot be attributed only to these processes since in the natural systems other phenomena can exist (i.e., transport and deposition).

4.2.17 Irudiko argazkiek diametro txikiko partikulen presentzia erakusten dute. Partikula horiek, neurri handi batean, meteorizazio-prozesuen ondorio izan daitezke. Egitate hori ezin zaie prozesu horiei bakarrik egotzi, sistema naturaletan beste fenomeno batzuk (adibidez, garraioa eta lagatzea) ere egon baitaitezke.

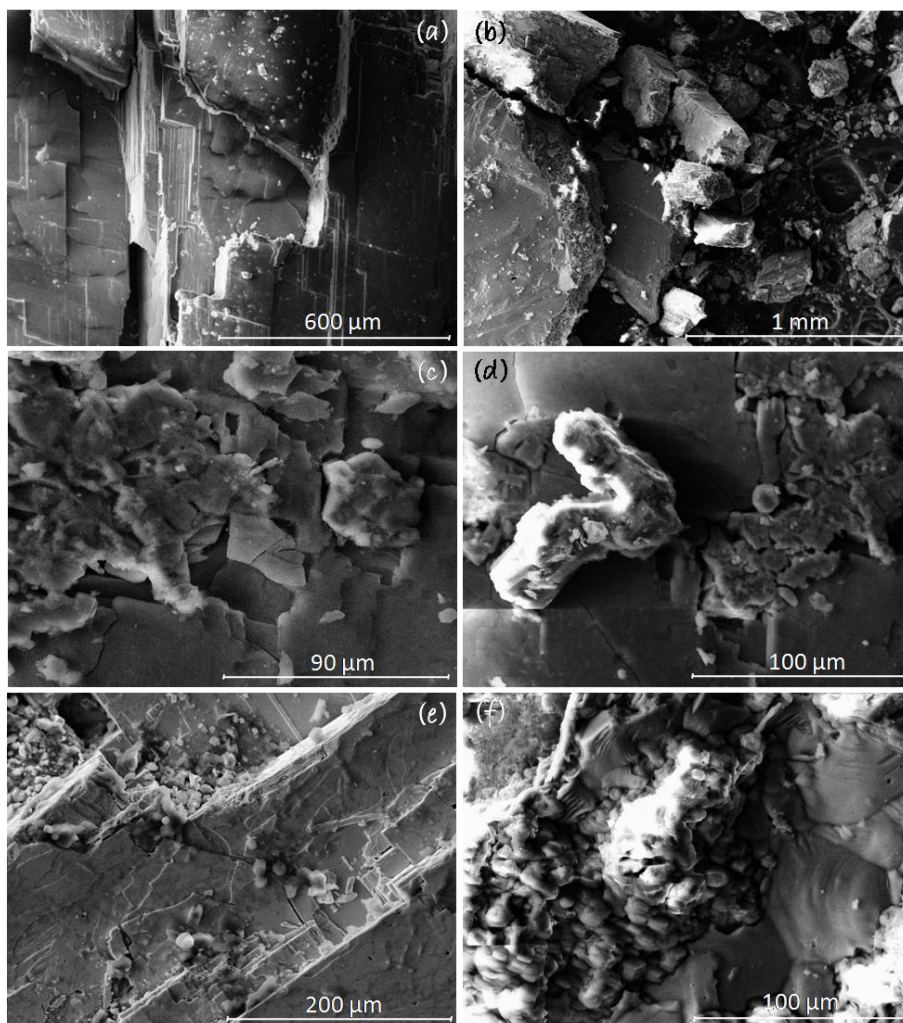


Figure 4.2.17 SEM image of stone chips, efflorescences and disintegrated material. / **4.2.17 Irudia** Harrixken, efloreszentzien eta desintegratutako materialen zenbait SEM irudi.

4.2.4 CONCLUSIONS.

The large mine dumps found in *Mina Txomin* are likely to influence the dispersion of pollutants. The spectroscopic approach done did not only provide an excellent way of identifying various mineral components that are product of the different weathering processes but also gave structural information about them.

These mine-waste piles are heterogeneous, composed of overburden of various lithologies, gangue minerals, and host rock (largely carbonates, as common in the cases of Pb-Zn MVT deposits) as well as acid-producing sulphide minerals (covellite (CuS), galena (PbS), pyrite (FeS₂), and sphalerite (ZnS)). Though it is difficult to classify to which each one belongs, due to the numerous combinations that can occur between them in natural systems, different weathering products have been detected. The surface weathering of Pb-Zn sulphide minerals in waste material results in secondary minerals such as smithsonite (ZnCO₃), hydrozincite (Zn₅(CO₃)₂(OH)₆), or hemimorphite (Zn₄(Si₂O₇)(OH)₂·H₂O) as Zn-bearing minerals, and cerussite (PbCO₃) or anglesite (PbSO₄) as examples of Pb compounds. They matched with the supergene oxidation products of the galleries (Subchapter 4.1) but on a geological scale its formation period is not comparable at all. Nonetheless, the secondary minerals here exposed are classified as recent since they were found in the efflorescences and on the weathered surfaces.

4.2.4 ONDORIOAK.

Txomin meategian dauden gangen-zabortezi handiek kutsatzaileen sakabanaketan eragitea litekeena da. Egindako hurbilketa espektroskopikoak, meteorizazio-prozesu desberdinetatik eratorritako hainbat osagai mineral identifikatzeko modu bikaina emateaz gain, horiei buruzko informazio estrukturala ere eman zuen.

Meatze-hondakinen pila horiek heterogeneoak dira eta hainbat ganga-mineralen eta arroka-amaren gainkarga dute (gehienak karbonatoak dira, Pb-Zn MVT metaketan kasuan ohikoa den bezala), baita azidotasan-sortzaile izan litezkeen mineralak ere (kobellita (CuS), galena (PbS), pirita (FeS₂) eta esfalerita (ZnS)). Sistema naturaletan euren artean gerta daitezkeen konbinazio ugarien ondorioz bakoitza zeini dagokion sailkatzea zaila bada ere, meteorizazio-produktu desberdinak aurkitu dira. Hondakin-materialean Pb-Zn sulfuroaren mineralen azaleko meteorizazioak bigarren mailako mineralak sortzen ditu. Adibidez, smithsonita (ZnCO₃), hidrozincita (Zn₅(CO₃)₂(OH)₆) edo hemimorfita (Zn₄(Si₂O₇)(OH)₂·H₂O), Zn-a daramatenak, eta zerusita (PbCO₃) edo anglesita (PbSO₄), Pb konposatuen adibide gisa. Galerietako oxidazio supergenikoaren produktuekin bat zetozen arren (4.1 Azpikapituluua) eskala geologiko batean haren formazio-aldia ez da konparagarria. Izan liteke horietariko batzuk barrutik atera zirenean jada fase horietan egon izana. Baina hori ez zen kasu guztien justifikazioa. Izan ere, hemen azaldutako bigarren mailako mineralak oraintsukotzat sailkatzen dira, efloreszentzietan eta meteorizatutako gainazalean aurkitu baitziren.

The seasonal variability has been proved to be an important aspect to consider in the quantity of weathered materials and the presence/absence of efflorescences. This fact does nothing but suggest the relevance of the “washing effect” of wind (erosion and transportation) and rainfall (precipitation/dissolution). On the one hand, the weathering processes are breaking the extracted materials into smaller wastes that may be easily eroded by meteoric agents (i.e., air, rain, or water) or living organisms to finally reach other environmental compartments. On the other hand, the instability of the efflorescences found coating some surfaces was evident. Even if some of these white-pale brown, fluffy deposits were found in both sampling campaigns, their lower presence in winter lead to think of the facility of being brushed off. Probably, soluble minerals may precipitate directly from runoff waters or snowmelts in this climate during dry periods, when the evaporation leads to an accumulation of dissolved species. During prolonged periods, however, crusts of salts can be formed by evaporative processes, where upward migration of water by capillary action is probably the dominant process.

Therefore, besides the geological information, other environmental factors such as temperature, humidity, and pH must be considered for the better understanding of the migration of inorganic contaminants as well as the formation of new mineral phases of different stabilities that may appear with the time owing to weathering processes.

Summarizing, it could be concluded that the dumps of *Mina Txomin* are important hot spots for

Frogatu da urtaro-aldakortasuna kontuan hartu beharreko alderdi garrantzitsua dela materia meteorizatuaren kopuruan eta efloreszentzien presentzian/gabezia. Gertaera horrek haizearen (higadura eta garraioa) eta euri-uren (disoluzioa/hauspeatzea) “garbiketa-efektuaren” garrantzia iradoki besterik ez du egiten. Alde batetik, meteorizazio-prozesuak erauzitako materialak hondakin txikiagoetan deskonposatzen dituzte, eragile meteorologikoei (aireak, euriak edo urak) edo organismo biziak erraz higa ditzaketanak, azkenean beste ingurumen-konpartimentu batzuetara iristeko. Bestalde, agerikoa zen azalera batzuk estaltzen zen aurkitutako efloreszentzien ezegonkortasuna. Marroi argi-zurixka kolorekoa eta itxura hanpatuko hauspeakinak bi laginketa-kanpainetan aurkitu baziren ere, neguan presentzia eskasagoa dutenez, garbituak izateko daukaten erraztasunean pentsatzera garamatza. Ziur aski, mineral disolbagarriak euri-uretatik edo urtutako elurretatik zuzenean hauspea daitezke sasoi lehorragoak datozenean, lurruntzeak disolbatutako espezieen metaketa dakarrenean. Hala ere, aldi luzeetan gatzen zarakarrak sor daitezke lurruntze-prozesuen bidez, eta horietan, ziurrenik, kapilaritate bidezko uraren goranzko migrazioa da prozesu nagusia.

Horregatik, kutsatzaile ez-organikoen migrazioa hobeto ulertzeko, bai eta meteorizazio-prozesuen ondorioz denborarekin ager daitezkeen estabilitate desberdineko fase mineral berriak eratzeko joera ulertzeko ere, informazio geologikoz gain, garrantzitsua da beste ingurumen-faktore batzuk ere kontuan hartzea, hala nola tenperatura, hezetasuna eta pH-a.

Laburbilduz, Txomin meategiko ganga-zabortegeak inguruko ingurumenaren

the welfare of the surrounding environment. The potential risks arising from them seem to be:

- i. Dissemination of metal/metalloid pollution: the presence/absence of the efflorescences and small sized weathering products indicates that the action of the meteorological agents is of great relevance in *Mina Txomin*. Their impact would have a direct effect of different degree on the qualities of the surrounding environments that receive, transport, and disperse the metallic load: (1) the pedosphere or soil system, (2) the hydrosphere or water system (both surface and groundwater), and (3) atmosphere or air system.
- ii. Mine Drainage: The results obtained demonstrate how the factors affecting the oxidation rate of the wastes favour their weathering (see Figure 4.2.18). The high number of sulphides and carbonates may lead to the metal-rich leachates, which may be acidic or neutral depending on the relative proportions of the mentioned compounds.

ongizaterako gune garrantzitsuak direla ondoriozta daiteke. Horietatik eratorri daitezkeen arriskuak hauek izan daitezke:

- i. Metalen/metaloiden kutsaduraren barreiatzea: efloreszentziak eta meteorizazio-produktu txikikoak egoteak/ez egoteak adierazten du eragile meteorologikoek garrantzi handia dutela Txomin meategian. Haien inpaktuak maila desberdineko eragin zuzena izango luke karga metalikoa jaso, garraiatu eta sakabanatzen duten ingurunetako kalitateetan: (1) pedosferan edo lurzoru-sisteman, (2) hidrosferan edo ur-sisteman (lurrazaleko zein lurpeko urak), eta (3) atmosferan- edo aire-sisteman.
- iii. Meategien drainatzea: Lortutako emaitzek erakusten dute hondakinen oxidazio-abiadurari eragiten dioten faktoreek meteorizazioa errazten dutela (ikus 4.2.18 Irudia). Sulfuroen eta karbonatoen kopuru handiak metaletan aberatsak diren lixibiatuak sor ditzake, eta horiek azidoak edo neutroak izan daitezke aipatutako konposatuen proportzio erlatiboen arabera.

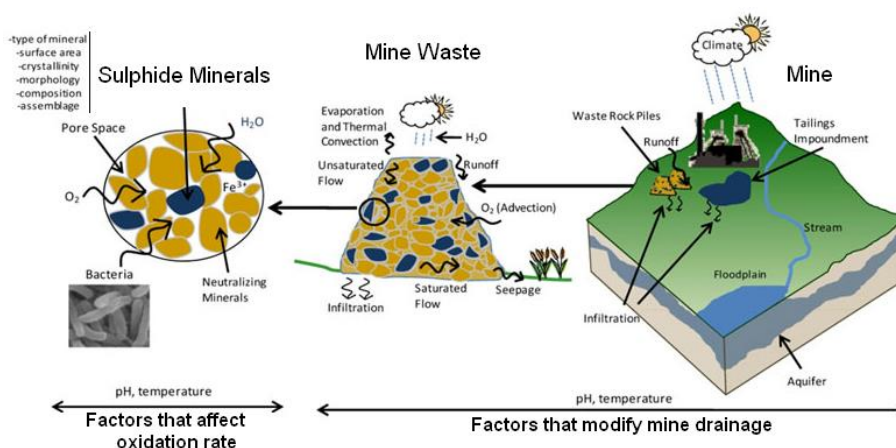


Figure 4.2.18 Sketch of the wet weathering processes affecting unsealed dumps. The dissemination of pollutants may also be dry or a dry/wet combination. / 4.2.18 Irudia Zigilatu gabeko zabortegeiei eragiten dioten meteorizazio hezearen prozesuen zirriborroa. Kutsatzaileen hedapena lehorra ere izan daiteke edo lehor/heze konbinaziokoa.

iii. Reuse of waste: Throughout this time, constant removals of the residues have been appreciated in the site, which far from mitigating the risk it is probably reviving it, at least locally. Whether they were intended for anthropic purposes or provoked by the transit of animals or humans on the lightly compacted surfaces of the tailings, they ended up exposing not weathered zones restarting once and again the weathering processes. Wherever they are transported, this will entail the risks mentioned in points *i* and *ii* on a scale proportional to the quantity and quality of the material reused.

The complexity of the situation (i.e., geological background, constant removals, and local climatology) makes necessary to know the damages generated until now to be able to predict and/or evaluate the possible future risks. Thus, the study of the rest of the environmental compartments turned compulsory to evaluate the magnitude of the damage posed by the mining activity of *Coto Txomin*.

iii. Hondakinak berrerabiltzea: Denbora horretan zehar, hondakinak etengabe kendu izan direla ikusi da, eta horrek arriskua arindu beharrean, ziurrenik berpiztu egingo du, tokian-tokian behintzat. Helburu antropikoekin nahita egindako mugimenduak izan, zein animalien edo gizakien joan-etorriek eragindakoak izan (pila hauen gainazala arinki trinkotuta egonik), azkenean, meteorizatu gabeko edo gutxiago meteorizatutako zonaldeak (babestuago zeudenak) agerian uzten zituzten, behin eta berriz meteorizazio-prozesuak berrabiaraziz. Garraiatzen diren leku guztietan, horrek *i*. eta *ii*. puntuetan aipatutako arriskuak ekarriko ditu (edo ekar ditzake), berrerabilitako materialaren kantitatearen eta kalitatearen araberako eskalan.

Egoeraren konplexutasunak (hau da, aurrekari geologikoak, etengabeko mugitzeak eta tokiko klimatologiak) beharrezkoa egiten du orain arte sortutako kalteak ezagutzea, etorkizuneko balizko arriskuak aurreikusi eta/edo ebaluatzeko. Hala, gainerako ingurumen-konpartimentuak aztertzea nahitaezkoa bihurtu da Txomin meategi-barrutiko meatze-jarduerak eragindako kaltearen garrantzia ebaluatzeko.

REFERENCES. / ERREFERENTZIAK.

- (1) United States Environmental Protection Agency. *Extraction and beneficiation of ores and minerals' Volume 1. Lead and zinc*. Ed. US-EPA, USA. 1994, 128 pp.
- (2) Bustillo, M.; and López, C. *Recursos Minerales. Tipología, prospección, evaluación, explotación, mineralurgia, impacto ambiental*. Ed. Entorno Gráfico S.L., España. 1996, 2, 372 pp.
- (3) United States Environmental Protection Agency. *Abandoned mine site characterization and cleanup handbook*. Ed. US-EPA, USA. 2000, 129 pp.
- (4) McCarter, M.K. *Design of non-impounding mine waste dumps*. Ed. Society of Mining Engineers of the American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers, USA. 1985, 216 pp.
- (5) Lottermoser, BG. *Mine Wastes: Characterization, Treatment and Environmental Impacts*. Ed. Springer, Germany. 2010, 3, 400 pp.
- (6) Rankin, W.J. *Minerals, metals and sustainability: meeting future material needs*. Ed. CSIRO Pub., Canada. 2011, 440 pp.
- (7) Velasco, F.; Herrero, J.M.; Gil, P.P.; and Alvarez, L., Yusta, I. Book chapter: *Sediment-hosted Zn-Pb ores*. Book: *Sediment-Hosted Zn-Pb Ores* Ed. Fontboté and Boni for the Society of Geology Applied to Mineral Deposits, England. 1994, 10, 471 pp.
- (8) Bureau de Recherches Géologiques et Minières (BRGM). *Management of mining, quarrying and ore-processing waste in the European Union*. France. 2001, 79 pp.
- (9) Bétournay, M.C. *Underground mining and its surface effects*. Fourth Biennial Abandoned Underground Mine Workshop. USA. 2011. US Dpt. of transportation, Federal Highway Administration Homepage: www.fhwa.dot.gov
- (10) Donato, D.B.; Nichols, O.; Possingham, H.; Moore, M; Ricci, P.F.; and Noller, B.N. *Environ. Int.* 2007, 33(7), 974-984.
- (11) Dixon, J.B. *Minerals in Soil Environments*. Ed. S.B. Weed for the Soil Science Society of America, USA. 1989, 2, 1051 pp.
- (12) Paktunc, D.; Foster, A.; Heald, S.; and Laflamme, G. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2004, 68, 969-983.
- (13) Aiuppa, A., Alessandro, W.D.; Federico, C.; Palumbo, B.; and Valenza, M. *Appl. Geochem.* 2003, 18, 1283-1296.
- (14) Jurjovec, J.; Pracek, C.; and Blowes, D. *Environ. Sci. Technol.* 2003, 37, 158-164.
- (15) Frempong, E.M.; and Yanful, E.K. *Bull. Eng. Geol. Environ.* 2006, 65, 253-271.
- (16) Villanueva, U.; Raposo, J.C.; Castro, K.; de Diego, A.; Arana, G.; and Madariaga, J.M. *J. Raman Spectrosc.* 2008, 39, 1195-1203.
- (17) Lech, M.E.; and Trewin, C.L. *Weathering, Erosion and Landforms: Teacher Notes and Student Activities*. Record 2013/16. Ed. Geoscience Australia. 2013, 2, 79 pp.
- (18) Cramer, J. *Systematics, biodiversity and ecology of lichens*. Bibliotheca Lichenologica. Ed. Kärnefelt, Seaward and Thell, England. 2012, 108 (IX), 290 pp.
- (19) Wirth, V.; and Dull, R. *Guía de los líquenes, musgos y hepáticas*. Ed. Omega, España. 2004, 590 pp.
- (20) Li, H.; Hu, S.; Polizzotto, M.L.; Chang, X.; Shen, Q.; Ran, W.; and Yu, G. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2016, 191, 17-31.
- (21) Tazzoli, V.; and Domeneghetti, C. *American Mineralog.* 1980, 65, 327-334.
- (22) Adamo, P.; and Violante, P. *Appl. clay Sci.* 2000, 16, 229-256.
- (23) Castro, K.; Sarmiento, A.; Martínez-Arkarazo, I.; Madariaga, J.M.; and Fernández, L.A. *Anal Chem.* 2008, 80, 4103-4110.
- (24) Frost, R.L.; and Weier, M. *J. Raman Spectrosc.* 2003, 34, 776-785.
- (25) Mancilla, N.; D'Antonio, M.C.; González-Baró, A.; and Baranc, E.J. *J. Raman Spectrosc.* 2009, 40, 2050-2052.
- (26) Epelde, L.; Lanzén, A.; Blanco, F.; Urich, T.; and Garbisu, C. *FEMS Microbial Ecol.* 2015, 91(1), 1-11.
- (27) Restrepo, E.M.; Ospina, J.D.; and Márquez, M.A. *Scien. et Tech.* 2007, XIII (36), 549-554.

Chapter 5 / 5. Kapituluua

PEDOSPHERE: WHAT ABOUT SOILS? /

LURRA: ZER GERTATZEN DA
LURRAREKIN?

"The greatest enemy of knowledge is not ignorance; it is the illusion of knowledge."

Stephen Hawking (1942-2018).

5.1 INTRODUCTION.

The accumulation of pollutants as well as their impacts are becoming a serious environmental concern in the last decades. Soils often act as a major sink for micro-organic pollutants and metals released into the environment through emissions caused by anthropogenic activities such as industry¹ mining and metallurgy^{2,3}, disposal of metal wastes⁴, the use of leaded gasoline and paints⁵, land application of fertilizers and pesticides⁶, wastewater irrigation and the use of sewage sludge⁷ or spillage of petrochemicals⁸.

Metals constitute an ill-defined group of chemical hazardous materials highly persistent in soil, with residence times in the order of thousands of years. The disturbance and acceleration of the naturally occurring geochemical cycles of such compounds by the mentioned activities facilitate that metal concentrations which are high enough (one-to-three orders of magnitude higher than the natural background⁹) can pose risks to human health and the ecosystem by direct contact with contaminated soil, intrusion in the food chain and drinking of contaminated groundwater, among others¹⁰.

The disposal of mine wastes often produces a higher environmental damage than the mining activity itself because the discharge of untreated and uncontrolled waste materials can cause potential risks to the surrounding environment. The migration of heavy metals through the different environmental compartments derived thereof, promotes an on-going damage to the environment, i.e., contamination of soil substrates,

5.1 SARRERA.

Kutsatzaileen pilaketak eta haien inpaktuak ingurumen-kezka larria bihurtzen ari dira azken hamarkadetan. Lurzoruek mikro-kutsatzaile organikoentzako eta ingurumenera isuritako metalentzako harraska nagusi gisa jokatzeko dute, jarduera antropogenikoek eragindako emisioen bidez. Hala nola industria¹, meatzaritza eta metalurgia^{2,3}, hondakin metalikoen deuseztatzea⁴, beruna daukaten gasolina eta pinturak erabiltzea⁵, ongarriak eta pestizidak aplikatzea⁶, hondakin-urakin ureztatzea eta araztegiko lohiak erabiltzea⁷ edo petrolio-produktu kimikoak isurtzea⁸.

Metalak lurzoruan oso iraunkorrak diren gai kimiko arriskutsuen multzo zehaztugabea dira, milaka urte inguruko iraute denborekin. Aipatutako jarduerak konposatu horietan berez sortzen diren ziklo geokimikoak aztoratzeak eta azeleratzeak errazten du behar bezain handiak diren metalen kontzentrazioak (hondo naturala baino 1-3 aldiz handiagoak diren magnitudekoak⁹) arriskutsuak izatea bai gizakien osasunerako, bai ekosistemetarako. Berau bide ezberdinetatik eman liteke, kasurako, kutsatutako lurraekin zuzenean kontaktuan egoteagatik, elikadura-katean sartzeagatik edo kutsatutako lurpeko urak edateagatik, besteak beste¹⁰.

Meategietako hondakinak deuseztatzeak meatze-jarduerak berak baino ingurumen-kalte handiagoak eragiten ditu, tratatu gabeko eta kontrolatu gabeko hondakin-materialak isurtzeak ingurumenerako arriskuak eragin ditzakeelako. Ingurumen-konpartimentuetan zeharreko metal astunen migrazioak ingurumenean etengabeko kaltea eragiten du. Adibidez, lurzorua substratuen kutsadura, lurzorua ehunduraren

destruction of soil texture, shortage of nutrients, destruction of ecological landscape, groundwater pollution and decrease in biological activity⁹.

Metal and metalloid mobility is one of the key factors in assessing both short- and long-term environmental impacts. One of these phenomena that deserves special attention in mining areas is the acid rock drainage (ARD). Nonetheless, it is especially harmful because it may occur indefinitely long after the cessation of the activity. The key issues for this environmental problem are¹¹:

- (i) The concentration of sulphide minerals able to cause acid drainage
- (ii) Tailings and/or waste rock often containing these sulphide minerals.
- (iii) Oxidation of sulphides when exposed to oxygen and water.
- (iv) Creation of an acidic metal-laden leachate due to sulphide oxidation.
- (v) Acid leachate generation over long periods of time.

As far as mining waste minerals are often present as sulphides, release of metals from dumps are the result of the oxidation of sulphide minerals in the presence of atmospheric water and oxygen producing metal ions, sulphate, and acidity. Pyrite (FeS_2), chalcopyrite (CuFeS_2), sphalerite (ZnS) and galena (PbS), all present in the studied area, are common sulphide minerals involved in the production of ARD (Acid Rock Drainage)¹². The interaction between the acid producing sulphide oxidation and the acid consuming dissolution of buffering minerals (i.e., carbonates and alumina-silicates) determines the pH in the drainage which results in the varying mobility of

suntsiketa, mantenugaien eskasia, paisaia ekologikoaren suntsiketa, lurpeko uren kutsadura eta jarduera biologikoaren gutxitzea⁹.

Metalen eta metaloideen mugikortasuna funtsezko faktoreetako bat da ingurumen-inpaktuak ebaluatzeko, bai epe laburrera, bai luzera. Meatze-eremuetan arreta berezia merezi duten fenomeno horietako bat harri drainatze azidoa (ingelesezko *Acid Rock Drainage, ARD*) da. Hala eta guztiz ere, bereziki kaltegarria da, jarduera amaitu eta denbora luzera gerta baitaiteke. Ingurumen-arazo honen funtsezko gaiak hauek dira¹¹:

- (i) Drainatze azidoa eragin dezaketen mineral sulfuroen kontzentrazioa.
- (ii) Mineral sulfuro hauek dituzten ganga-zabortegiak eta/edo hondakin harriak.
- (iii) Sulfuroen oxidazio oxigenoaren eta uraren eraginpean daudenean.
- (iv) Lixibiatu metaliko azidoa sortzea, sulfuroaren oxidazioaren ondorioz.
- (v) Lixibiatu azidoak sortzea denbora luzez.

Meatze-hondakinetako mineralak sulfuro gisa agertu ohi diren heinean, isurketetako metalen askapena mineral sulfuroen oxidazioaren ondorioa da, ur atmosferikoaren eta oxigenoaren aurrean ioi metalikoak, sulfatoa eta azidotasuna sortuz. Pirita (FeS_2), kalkopirita (CuFeS_2), esfalerita (ZnS) eta galena (PbS) ADAren (Arroka Drainatze Azidoaren) ekoizpenean parte hartzen duten mineral sulfuro arruntak dira. Guztiak aztertutako eremuan identifikatuak izan dira¹². Azido iturri den sulfuroaren oxidazioaren eta azido kontsumitzaile diren mineral buxatzaileen disoluzioaren arteko elkarrekintzak (hau da, karbonatoak eta alumina-silikatoak) drainatzearen pH-a

metals. The release of ARD to soil and groundwater deteriorates the surrounding water quality and may cause several impacts such as acidification, bioaccumulation of metals, migration to the surrounding environments and unstable ecosystems¹¹.

Once in the soil, metals may be adsorbed and have complexation reactions to specific natural substances (clays, hydroxides, and organic matter) and are redistributed into different chemical forms with varying bioavailability, mobility, and toxicity. These dissipation processes of metals are highly dependent on-site specific conditions (i.e., climate, hydrology, mineralogy, production of humic substances by organic matter decomposition and particle size) and are controlled by different reactions that metals can have in soils such as¹³:

- Mineral precipitation and dissolution.
- Ion exchange, adsorption, and desorption.
- Aqueous complexation.
- Biological immobilization and mobilization.
- Plant uptake.

The environmental risk assessment of the soil compartment requires both the determination of the total amount of these contaminants as well as their presence in the available fraction. In fact, this last is so important that is particularly used to determine the ecological impact of metals in soils. Accurate measurements of the metal occurrence in soils and the identification of the factors that control their distribution are required to assess the potential risk of contamination and the identification of hotspots. Consequently, scientists

determinatzen du; eta azken honek metalen mugikortasun aldakorrean du eragina. ADA lurrera eta lurpeko uretara askatzeak inguruko uraren kalitatea hondatzen du, eta hainbat inpaktu eragin ditzake, hala nola azidotzea, metalen biometaketa, inguruko inguruneetara migratzea eta ekosistema ezegonkorak sortzea¹¹.

Behin lurrean, metalak itsatsi egin daitezke eta konplexutasun-erreakzioak izan ditzakete substantzia natural espezifikoaren aurrean (buztinak, hidroxidoak eta materia organikoak), eta forma kimiko desberdinetan berrantolatuta, bioerabilgarritasun, mugikortasun eta toxikotasun desberdinekin. Elementu hauen disipazio-prozesu horiek tokiko mendekotasun handiko baldintza espezifikoaren (hau da, klima, hidrologia, mineralogia eta partikulen tamaina) menpekoak dira eta metalek lurzoruetan izan ditzaketen erreakzio desberdinen bidez kontrolatzen dira. Adibidez¹³:

- Mineralen hauspeatzea eta disoluzioa.
- loi trukea, adsortzioa eta desortzioa.
- Konplexutasun urtsua.
- Immobilizazioa eta mobilizazio biologikoa
- Landareen xurgapena.

Lurzoru-konpartimentuaren ingurumen-arriskuen ebaluazioak kutsatzaile horien guztizko kantitatea zehaztea eskatzen du, bai eta eskuragarri dagoen frakzioan egotea ere. Izan ere, azken hau hain da garrantzitsua da, non bereziki erabiltzen den metalek/metaloidiek lurzoruetan duten inpaktu ekologikoa zehazteko. Kutsadura-arrisku potentziala ebaluatzeko eta puntu kritikoak identifikatzeko lurzoruetako metalen agerpenaren neurketa zehatzak eta horien banaketa kontrolatzen duten faktoreak identifikatzea

tend to measure metal concentrations in mine surrounding ecosystems for environmental assessments ^{14, 15}.

5.1.1 Mobility and partitioning of metals.

Metal migration is regulated by several factors such as pH, soil type, cationic exchange capacity, and the presence and concentration of inorganic and organic ligands (including humic and fulvic acids) or nutrients. Biotic and abiotic redox reactions, for instance, are of great importance in controlling the oxidation state and, thus, the mobility and toxicity of many elements. The transport mechanisms of these elements in soils have presented great interest to environmental and soil researchers due to the possibility of diffuse contamination (i.e., groundwater pollution) resulting from the metal leaching ¹⁶.

The biohazard in soils is often assessed by the determination of their total metal concentrations. These concentration levels besides reflecting the original geological values also include the anthropogenic inputs, but they are poor indicators of metal mobility and/or bioavailability. A more relevant estimation - in the environmental context - can be made by measuring the pseudototal element richness by the analysis of strong acid or aqua regia digests of soils. These values give an idea of the maximum potentially soluble content of metals. That is, a measure of the highest potential hazard that could occur in long term exposure or under extreme environmental conditions. Regarding the mobility and the ecotoxicological significance of metals,

eskatzen da. Guzti hori dela eta, zientzialariek, meategien inguruko ekosistemetan ingurumen-ebaluazioak egiteko metalen kontzentrazioak neurtu ohi dituzte ^{14, 15}.

5.1.1 Metalen mugikortasuna eta banaketa.

Metalen migrazioa hainbat faktorek erregulatzen dute, hala nola pH-a, lurzoru-mota, katioi-trukerako gaitasuna, eta lokailu ezorganiko eta organikoen (azido humikoak eta fulbikoak barne) presentzia eta kontzentrazioa edo mantentzeak. Erredox erreakzio biotikoek eta abiotikoek, adibidez, garrantzi handia dute oxidazio-egoera kontrolatzeko eta, horrela, elementu askoren mugikortasuna eta toxikotasuna kontrolatzeko ere. Elementu kimiko horiek lurzoruetan garraiatzeko mekanismoek interes handia agertu dute ingurumenaren eta lurzoruen ikertzaileentzat, lixibiatu metalikoaren ondorioz kutsadura lausoa (adibidez, lurpeko uren kutsadura) pairatu daitekeelako ¹⁶.

Lurzoruetako bioarriskua metalen guztizko kontzentrazioa zehaztuz ebaluatu ohi da. Kontzentrazio-maila horiek, jatorrizko balio geologikoak islatzeaz gain, ekarpen antropogenikoak ere biltzen dituzte, baina metalen mugikortasunaren eta/edo bioerabilgarritasunaren adierazle eskasak dira. Ingurumen-testuinguruan estimazio garrantzitsuago bat egin daiteke lurzoruen azido sendoen edo aqua regiaren bidezko digestioen analisiaren bidez elementuen aberastasun sasi-totala neurtuz. Balio hauek metalen gehienezko disolbagarritasunaren ideia ematen dute. Hau da, epe luzera edo muturreko ingurumen-baldintzetan gerta litekeen arrisku handieneko neurria. Metalen mugikortasunari eta esanahi ekotoxikologikoari dagokienez, arrisku

however, the possible risk is determined by their solid-solution partitioning rather than the total metal content itself¹⁷. The release of metallic ions to the water phase (metal leaching) and consequently the susceptibility for mobility processes depends, besides the above-mentioned characteristics, mainly on their solution speciation and their affinity to bind reactive surfaces in the soil matrix and interstitial water¹⁸.

posiblea, ordea, eduki metaliko osoak baino gehiago, haien solido-soluzio banaketak zehazten du¹⁷. Ioi metalikoak ur-fasera askatzea (metalezko lixibiatuak) eta, ondorioz, mugikortasun-prozesuetarako duten sentikortasuna, lehen aipatutako ezaugarriek gain, batez ere haien soluzio-espeziazioaren eta lurzoruaen matrizean eta ur interstizialetan gainazal errektiboak lotzeko duten loturaren mende daude¹⁸.

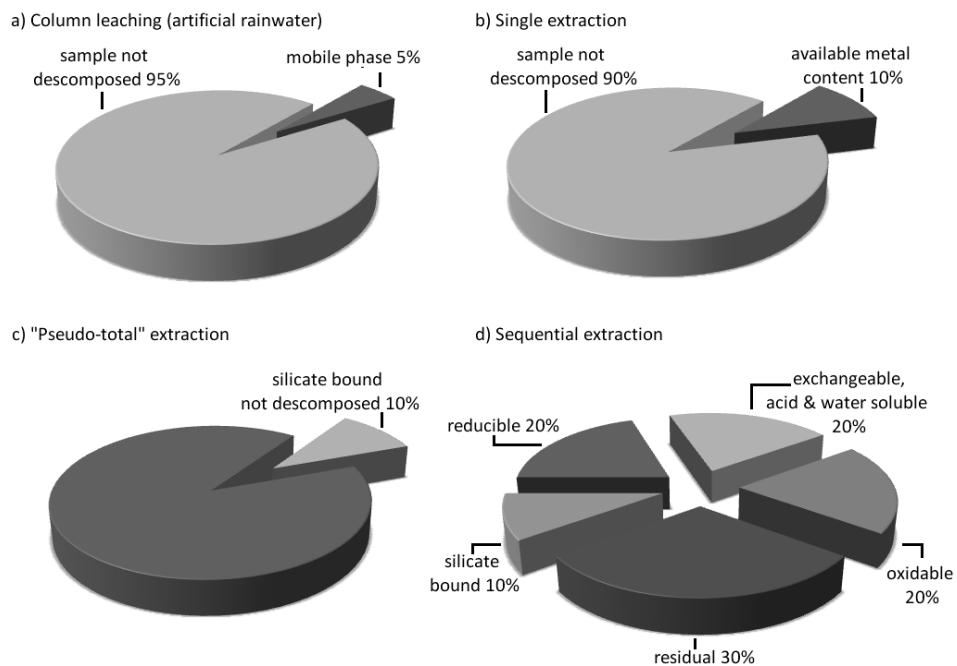


Figure 5.1 Different approaches applied to the determination of metals in soils (% values shown above are tentative values as they are metal and matrix dependent): (a) column leaching using artificial rainwater; (b) single extraction using an extractant or mixture of extractants; (c) pseudototal extraction using aqua regia; (d) sequential extraction using different selective extractants. / **5.1 Irudia** Lurzoruetan metalak zehazterakoan aplikatutako hurbilketa desberdinak (lehen adierazitako % balioak behin-behinekoak dira, metalen eta matrizeen mendeakoa baitira): (a) zutabeko lixibiatuak, euri-ur artifizialak erabiliz; (b) erauzketa bakarra, erauzle bat edo erauzleen nahasketa erabiliz; (c) erauzketa sasi-totala, aqua regia erabiliz; (d) erauzketa sekuentziala, erauzle selektibo desberdinak erabiliz.

Selective leaching extraction methods have proven to be the leading means of identifying and assessing the availability of metals or even to study their binding forms in soils and sediments¹⁹. To this purpose, numerous leaching/chemical extraction tests have been developed during the last decades in diverse application fields as geochemistry, marine chemistry, or agricultural science^{20, 21}. Figure 5.1 shows a schematic diagram of the alternative approaches found in the

Lixibiazio selektiboko erauzketa-metodoek metalen eskuragarritasuna identifikatzeko eta ebaluatzeko bitarteko nagusiak direla frogatu dute, baita lurzoruetan eta sedimentuetan duten lotura-forma aztertzeke ere¹⁹. Horretarako, lixibiazio/erauzketa kimikoko proba ugari egin dira azken hamarkadetan hainbat aplikazio-erlotan, adibidez geokimikan, itsas kimikan edo nekazaritza-zientzietan^{20, 21}. 5.1 Irudian lurzoruetan metalak zehazteko literaturan

literature for the determination of metals in soils (i.e., sequential leaching extraction, batch extraction and column leaching) ²⁰.

The use of sequential extractions provides information about the origin, mode of occurrence, biological and physicochemical availability, and mobility of trace metals. In a nutshell, sequential extraction schemes make use of suitable reagents (un-buffered salts, weak and strong acids, reducing and oxidizing agents) which are applied in a given order to the soil sample to obtain successive fractions with higher to lower mobility, specifically ²¹:

- | | | |
|--|--|---|
| (i) water soluble fraction, / zati disolbagarria uretan, | (iii) acid soluble fraction, / zati disolbagarria azidoan, | (v) oxidizable fraction. / zati oxidatzailea. |
| (ii) exchangeable fraction, / zati erauzgarria, | (iv) reducible fraction and / zati erreduzitzailea eta | |

Although among the different sequential extraction methods the one proposed by Tessier et al. ²² is the most common and successfully applied nowadays, it does not fit with real field conditions.

Batch and column leaching experiments have recently achieved great attention as an evaluation tool of metal mobility in soil and sediments ²³. Although these experiments can be time consuming, they can simulate more realistic field conditions and provide information on the current metal mobility as well as the time-dependence of the leaching of the material under practical conditions.

The column test applied in this work aims to simulate the leaching of inorganic compounds

aurkitutako ikuspegi alternatiboen diagrama eskematiko bat agertzen da (hau da, lixibiazio sekuentzialaren erauzketa, zatikako erauzketa eta zutabeen lixibiazioa) ²⁰.

Erauzketa sekuentzialak erabiltzeak informazio ezberdina ematen du: jatorriari buruzkoa, dagoen moduari buruzkoa, erabilgarritasun biologikoari eta fisiko-kimikoari buruzkoa edota aztarna-metalen mugikortasunari buruzkoak. Hitz gutxitan, erauzte-eskema sekuentzialek errektibo egokiak erabiltzen dituzte (gatz ez-buxatuak, azido ahulak eta indartsuak, agente erreduktore eta oxidatzaileak). Hauek ordena jakin batean aplikatzen zaizkio lurzoru-laginari, hurrenez hurren mugikortasun handiagoa edo txikiagoa duten zatikiak zehazki lortzeko ²¹:

Nahiz eta erauzketa metodo sekuentzialen artean gaur egun ohikoena eta arrakastaz aplikatzen dena Tessier eta kideek proposatutakoa izan ²², hau ez dator bat benetako landa-baldintzekin.

Duela gutxi zatiko eta zutabe bidezko lixibiazio esperimenduek arreta handia lortu dute lurzorian eta sedimentuetan metalen mugikortasuna ebaluatzeko tresna gisa ²³. Esperimentu horiek denbora gehiago behar badezakete ere, landa-baldintza errealistagoak simula ditzakete eta benetan gertatzen ari den mugikortasun metalikoari buruzko informazioa eman dezakete, baita baldintza praktikoetan materialaren lixibiazioak duen denbora-menpekotasunari buruzkoa ere.

Lan honetan aplikatzen den zutabe-probaren helburua zoru granularretako konposatu

from granular soils under aerobic conditions. Although column tests allow a closer simulation of field conditions than batch tests do, they take more time and require more sophisticated lab-mounting. In these tests, local equilibrium is assumed.

The leaching reagent flow rate is so slow that at any point of the soil column a thermodynamical equilibrium between the solid material and the percolating liquid exists. Unlike single batch extractions, where the leachate stays in contact with the soil till the experiment ends, in column leaching tests there is a continuous outflow. Thus, since the material is leached with clean extractant (being less influenced by compounds that have been already isolated) it provides information about the mobility of metals through the column itself.

5.1.2 Metal analysis in soils.

The determination of the total metal content in environmental solid matrices (soils, rocks, minerals, etc.) requires the selection of suitable analytical methodologies, with appropriate protocols for sample digestion and the application of sensitive and selective analytical techniques to obtain exhaustive chemical information in the shortest time possible.

The choice of proper pre-treatment schemes for contaminated samples, including leaching of strongly bound compounds, is crucial and considered to be the most tedious step of the analytical process. Strong acid digestion with oxidizing agents (HNO_3 , HClO_4 and H_2O_2) or their mixtures is probably the most used decomposition technique for the determination of metal concentrations in soils²⁴. Alkaline fusions are also traditionally used to digest geological samples for

inorganikoen lixibiazioa simulatzea da. Nahiz eta zutabe-analisiak zatiko-probek baino landa-baldintzen simulazio estuagoa ahalbidetzen duten, denbora gehiago behar dute eta laborategiko muntaia sofistikatuagoa behar dute. Proba hauetan oreka lokala onartzen da.

Erreaktibo erauzlearen emaria hain da geldoa, ezen lur zutabearen edozein puntutan material solidoaren eta likido iragazkorraren artean oreka termodinamikoa dagoen. Zati bakarreko erauzketek ez bezala, non lixibiakiak lurrarekin kontaktuan egoten diren esperimentua amaitu arte, zutabeko lixibiakien analisisetan etengabeko irteera dago. Horrela, materiala ur garbiz erauzia dagoenez (jada erauzitako konposatuen eragina ere desagertu da), zutabearen zeharreko metalen mugikortasunari buruzko informazioa ematen du.

5.1.2 Metalen analisisa lurzoruetan.

Inguruko matrize solidoetan (lurzoruak, harriak, mineralak, ea.) guztizko metalaren edukia zehazteko, metodologia analitiko egokiak hautatu behar dira. Horrela, laginen digestiorako protokolo egokiak ezarrita, teknika analitiko sentikorrek eta selektiboak aplikatu behar dira, ahalik eta denbora laburrenean informazio kimiko zehatzena lortzeko.

Kutsatutako laginen aurretratamendu-eskema egokiak aukeratzea, lotura handia duten konposatuen lixibiazioa barne, erabakigarria da eta analisi-prozesuaren urratsik neketsuena da. Lurzoruetako kontzentrazio metalikoak zehazteko, ziurrenik, deskonposizio teknika erabilienean agente oxidatzaileen (HNO_3 , HClO_4 eta H_2O_2) edo haien nahasketen bidezko digestio azido gogorrek dira²⁴. Fusio alkalinoak, tradizionalki, lagin geologikoak digeritzeko ere erabiltzen dira. Elementu nagusiak

the analysis of major elements and to decompose substances resistant to acid attack such as cassiterite (SnO_2), rutile (TiO_2) or spinel (MgAl_2O_4). Its decomposition effect is mainly based on the use of high fusion temperature ($> 1000^\circ\text{C}$) together with strong fusion agents (i.e., lithium metaborate). One of the drawbacks of the use of alkaline fusions is the high amount of the total dissolved solids that are present in the final solution ($< 0.2\%$ for ICP-MS). A fact that restricts the number of trace elements quantifiable by fusion preparations. Therefore, the method of dissolution by acid digestion is usually desired to fusion.

Besides open vessel digestion and alkaline fusion, which are still in use for geological materials, nowadays faster digestion techniques that bring better recoveries and minimize cross-contamination are in vogue. Some methodologies helpful for speeding up and simplifying sample pre-treatment are those based on ultrasound energy (i.e., ultrasound baths and focused ultrasound extractions)²⁵. However, the high amount of residual matrix compounds and/or the high organic carbon content present in the solutions of the samples treated by ultrasound makes the quantification of metals difficult²⁶.

Microwave digestions, however, have proved to be an alternative approach for digestion of complex matrices owing to advantages such as reduction in analysis time, decreased contamination, lower reagent and sample need, low loss of volatile species and improved operator safety. The microwave oven, besides heating the

analizatzen eta azidoaren erasorako erresistenteak diren substantziak (adibidez kasiterita (SnO_2), errutiloa (TiO_2) edo espinela (MgAl_2O_4)) deskonposatzeko erabiltzen da. Bere deskonposizio efektua fusio-tenperatura altuaren erabileran ($> 1000^\circ\text{C}$) eta fusio-agente indartsuen (adibidez litio metaboratoa) aplikazioan oinarritzen da batez ere. Fusio alkalinoak erabiltzearen eragozpenetako bat azken soluzioan dauden disolbatutako solido guztien kopuru handia dela da. ICP-Masaren kasurako $< 0,2\%$ izan behar duela kontuan izanik, fusio-prestaketen bidez kuantifika daitezkeen aztarna-elementuen kopurua murriztu egiten da. Horregatik, digestio azidoaren bidezko disoluzioaren metodoa fusioaren metodoa baino nahiago izaten da.

Oraindik material geologikoetarako erabiltzen diren ontzi irekien digestioaz eta fusio alkalinoaz gain, gaur egun, berreskurapen hobek eta kutsadura gurutzatua minimizatzen duten digestio teknika azkarragoak daude modan. Laginaren aurretratamendua bizkortzeko eta sinplifikatzeko metodologia lagungarri batzuk ultrasoinuen energian oinarritutakoak dira (ultrasoinuen bainuak eta ultrasoinu zentratuen erauzketak, kasurako)²⁵. Hala ere, hondar-matrizeko konposatuen bolumen handiak eta/edo ultrasoinuz tratatutako laginen soluzioetan dagoen karbono organiko kopuru handiak zaildu egiten dute metalen kuantifikazioa²⁶.

Mikrouhin bidezko digestioak, hala ere, matrize konplexuen digestiorako ikuspegi alternatibo bat izan dira, analisi-denbora murriztea, kutsadura gutxitzea, errektiboan eta laginen behar txikiagoa, espezie lurrunkorren galera txikia eta operadoreen segurtasuna hobetzea bezalako abantailengatik. Mikrouhin-labeak, edukia

contents to a high temperature and controlled pressure, also helps in preventing analyte losses due to the use of closed vessels providing more reproducible results than the conventional methods. The use of these ovens for the decomposition of organic and inorganic samples was first introduced in 1975²⁷ and became widely accepted as the best choice for decomposition of a large variety of environmental matrices, such as silicate rock²⁸, water samples²⁹, soils³⁰ and sediments³¹.

Analytically, soil is a very challenging matrix for many instrumental techniques since it presents low concentrations of most of the trace elements and a tricky siliceous matrix. The instrumental analysis following digestion procedures has lately evolved from mono-elemental spectroscopic techniques (i.e., Flame Atomic Absorption Spectroscopy (FAAS) and Graphite Furnace Atomic Absorption Spectroscopy (GFAAS)^{32, 33} to multi-elemental ones. These last, based on plasma spectrometry, allow the analysis of many analytes in a reasonably short time and achieve a wider sample characterization. Their successful use is subjected to various conditions: good detection limits, linearity of calibration curves, compatibility with different acid mixtures for the sample dissolution, and low sensitivity to matrix effects.

The application of inductively coupled plasma spectrometry in environmental samples has revealed a range of new working lines. Inductively

berotzeaz gain, temperatura altuan eta presio kontrolatuan ere laguntzen du analitoen galerak saihesten. Horregatik guztiagatik, ontzi itxiaren erabilerak ohiko metodoek baino emaitza errepikakorragoak ematen dituzte. Lagin organiko eta inorganikoak deskonposatzeko labeen erabilera lehen aldiz 1975an²⁷ egin zen, eta oso onartua izan zen ingurumen-matrize ugari deskonposatzeko aukerarik onena bezala, Horien adibide dira harri silikatatuak²⁸, ur-laginak²⁹, lurzorua³⁰ eta sedimentuak³¹.

Analitikoki, lurra oso matrize zaila da teknika instrumental askoren erabilerarentzat, aztarna-elementu gehienentzat kontzentrazioak txikiak izateaz gain, siliziozko matrize korapilatsu bat ere izaten baitu. Digestio-prozeduren ondorengo analisi instrumentala teknika espektroskopiko monoelementaletatik (adibidez,ugar bidezko xurgapen atomikoko espektroskopia – ingelesezko *Flame Atomic Absorption Spectroscopy, FAAS* - eta grafito-labezko xurgapen atomikoko espektroskopia - ingelesezko *Graphite Furnace Atomic Absorption Spectroscopy, GFAAS*^{32, 33} -) elementu anitzeko tekniketara aldatu da azkenaldian. Plasma bidezko espektrometrian oinarritutako azken hauek, nahiko denbora laburrean analito asko analizatzea ahalbidetzen dute eta, ondorioz, laginaren karakterizazio zabalagoa lortzen dute. Haien erabilera arrakastatsua hainbat baldintzaren mende dago: detekzio-muga onak, kalibrazio- kurben linealtasuna, laginaren disoluziorako nahaste azidoekin bateragarritasuna, eta matrize-efektuekiko sentikortasun txikia.

Ingurumen-laginetan induktiboki akoplaturiko plasma iturridun masa-espektrometroa aplikatzeak lan-ildo berri ugari utzi ditu agerian. Induktiboki

Coupled Plasma - Mass Spectrometry (ICP-MS) achieves not only better detection limits but also is more sensitive than Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectrometry (ICP-OES). ICP-MS is often regarded as one of the most suitable analytical techniques for elemental analysis. ICP-MS is, therefore, particularly appropriate for the determination of metals owing to the low detection limits (low pg levels), wide dynamic range, possibility of accurate multi-element analysis, the capability of measuring isotopic ratios, speciation capability when coupling a chromatographic device (i.e. Liquid Chromatography or Capillary Electrophoresis) and the possibility to be implemented in both solution and direct solid modes (i.e., Laser Ablation (LA-ICP-MS), Glow-Discharge (GD-ICP-MS)). While the later mode may be an effective and powerful tool in many environmental applications³⁴, its performance for high precision multi-element trace and ultra-trace metal analysis is often lower to that of solution based ICP-MS.

The next analytical challenge could be to assess the capability to perform direct analysis without the need for digestion steps that involves lengthy processes. In this sense, methods involving interactions between electron beams and X-rays with solid samples such as X-Ray Fluorescence (XRF), Scanning Electron Microscopy coupled to Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (SEM-EDS),

akoplaturiko plasma iturridun masa-espektrometroak (ingelesezko *Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry, ICP-MS*) detekzio-muga hobeak lortzeaz gain, induktiboki akoplaturiko plasma iturridun igorpen atomikoko espektroskopia (ingelesezko *Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry, ICP OES*) baino sentikorra da. ICP-MS oinarritzko analisiak egiteko teknika analitiko egokienetakotzat hartu ohi da. ICP-MS bereziki egokia da, beraz, metalak zehazteko, detekzio-muga baxuak (pg maila baxuak), tarte dinamiko zabala, elementu anitzeko analisi zehatzak egiteko aukera, ratio isotopikoak neurtzeko gaitasuna, elementuen espeziaziorako gailu kromatografiko bat akoplatzeko gaitasuna (adibidez, kromatografia likidoa edo elektroforesi kapilarra) eta bai soluzioan edo zuzenean solidoetan inplementatzeko aukera (adibidez, laser ablazioa (ingelesezko *Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry, LA-ICP-MS*), distira deskarga (ingelesezko *Glow Discharge-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry, GD-ICP-MS*)). Azken hau ingurumen-aplikazio³⁴ askotan tresna eraginkorra eta indartsua izan badaiteke ere, bere errendimendua, doitasun handiko ultra-aztarna mailako eta aztarna mailako metalen analisi multielementalerako, askotan, soluzioan oinarritutako ICP-MSrena baino txikiagoa da.

Hurrengo erronka analitikoa zuzeneko analisia egiteko gaitasuna izan liteke, prozesu luzeak eskatzen dituen digestio beharrik gabekoak. Zentzu honetan, lagin solidoetan elektroien izpien eta X izpien arteko elkarrekintzak inplikatzeko dituzten metodoak aipa daitezke. Besteak beste: X izpiko fluoreszentzia (ingelesezko *X-Ray Fluorescence, XRF*), X izpien energia-

Particle Induced X-ray Emission (PIXE), Laser Induced Beam Spectroscopy (LIBS) or Instrumental Neutron Activation Analysis (INAA) have provided to be powerful techniques for quantitative analyses because they are non-destructive, multi-elemental, highly sensitive and they do not require special sample preparation.

Among all of them, XRF is the cheapest and simplest analysis technique which is well suited for the investigations that involve bulk chemical analyses of major (i.e., Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca) and trace elements (concentrations $> 1 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$: i.e., Ba, Co, Cr, Cu, Pb, Sr, U, V, Zn) in soils and sediments³⁵. However, XRF analyses cannot distinguish ions of the same element in different valence states being necessary to use other techniques like wet chemical analysis or Mössbauer spectroscopy³⁶. Besides, in practice, most commercially available instruments are very limited in their ability to measure the abundances of elements precisely and accurately with $Z < 11$ in most of the natural earth materials. In this case, the use of SEM-EDS can be an alternative approach to identify the elemental composition of samples such as metals, ceramics, and minerals.

Despite the large advantages provided by these techniques, one of the main drawbacks of direct measurements is the fact that quantitative studies

dispertsiboaren espektroskopiari akoplatutako ekorketa bidezko mikroskopia elektronikoa (ingelesezko *Scanning Electron Microscopy, Energy Dispersive X Ray Spectroscopy, SEM-EDS*), partikulek eragindako X izpien emisioa (ingelesezko *Particle Induced X-ray Emission, PIXE*), laser bidez eragindako sorta-espektroskopia (ingelesezko *Laser Induced Beam Spectroscopy, LIBS*) edo aktibazio neutronikoaren analisi instrumentala (ingelesezko *Instrumental Neutron Activation Analysis, INAA*). Guzti horiek analisi kuantitatiborako oso teknika indartsuak direla frogatu da. Izan ere, ez dira suntsitzaileak, eta multielementalak eta oso sentikorak izateaz gain, ez dute lagin-prestaketa berezirik behar.

Horien guztien artean, XRF da analisi-teknikarik merkeena eta errazena. Lurrek eta sedimentuek eskatzen dituzten elementu anitzeko analisi kimikoa bermatzen du³⁵, elementu nagusien (Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca) eta aztarna-elementuen ($> 1 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ -ko kontzentrazioak: Ba, Co, Cr, Cu, Sr, U, V, Zn) ikerketetarako egokia delako. Hala ere, XRF analisisiek ezin dute balentzia-egoera desberdinetan dauden elementu bera bereizi. Horrek bestelako tekniken erabileraren beharrezakoa dakar, kasurako, analisi kimiko hezea edo Mössbauer espektroskopia³⁶. Gainera, praktikan, eskura dauden tresna gehienak oso mugatuak dira lurreko material natural gehienetan $Z < 11$ duten elementuen ugaritasuna zehatz eta mehatz neurtzeko. Kasu honetan, SEM-EDSa erabiltzea beste ikuspegi bat izan daiteke, metalak, zeramika eta mineralak bezalako laginen oinarritzko konposizioa identifikatzeko.

Teknika horiek abantaila handiak ematen dituzten arren, zuzeneko neurketen eragozpen nagusietako bat da azterlan kuantitatiboak oso mugatuak direla

are very limited and with higher detection limits (at $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ levels) than those obtained by ICP-MS for the dissolved trace elements. Thus, since the quantification is largely influenced by peak overlapping and inter-elemental matrix effect, these techniques have been used as semi-quantitative approaches³⁷. Nowadays the use of chemometric methods, such as multivariate calibration techniques based on Partial Least Squares Regression (PLSR) enable finding the relation between the collected spectra and the concentration of elements found in them. Consequently, these direct methodologies are widely used in several environmental application fields and the next analytical challenge involves assessing their potential to perform quantitative *in situ* analyses³⁸.

5.2. EXPERIMENTAL PROCEDURE.

5.2.1 Analytical strategy.

The huge amounts of metal and mineral waste released to soil due to mining activities have bequeathed many countries the legacy of great metal pollution in soil. Since during mining works tailings are often directly discharged into natural depressions - including onsite wetlands - hazardous metals may appear in high concentration levels. Consequently, it is important to assess the potential risk of the metal leaching because of their mobilization from polluted soils to other environmental compartments.

eta baita, disolbatutako aztarna-elementuen ICP-MS bidezko neurketarekin alderatuta, detekzio-muga handiagoak dituztela ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ mailan). Horrela, kuantifikazioan, seinaleen gainjartzeak eta elementuen arteko matrize-efektuak hein handi batean eragiten dutenez, teknika horiek hurbilketa semikuantitatibo gisa erabili dira³⁷. Gaur egun, metodo kimimetrikoen erabilerak, hala nola karratu minimoen erregresio partziala (ingelesezko *Partial Least Square Regression, PLSR*) delakoan oinarritutako kalibrazio-teknika aldeaniztunak erabiltzeak, bildutako espektroen eta haietan aurkitutako elementuen kontzentrazioaren arteko erlazioa aurkitzea ahalbidetzen du. Ondorioz, aplikazio zuzenezko metodologia horiek oso erabiliak dira ingurumen-aplikazioko hainbat eremutan, eta hurrengo erronka analitikoan, analisi kuantitatiboak *in situ*ko neurketak egiteko duten ahalmena ebaluatzen da³⁸.

5.2. PORZEDURA ANALITIKOA.

5.2.1 Lan analitikoa.

Meatzaritza jardueren ondorioz lurrera heldutako hondakin metaliko eta mineralen kantitate handiak lurralde askotan lurren kutsadura metaliko handia utzi du ondareztat. Meatzarlanetan mineral-hondakinak sarritan zonaldean egon litezkeen sakonune naturaletara zuzenean isurtzen direnez - baita, egonez gero, bertako hezeguneetara ere -, metal eta metaloide arriskutsuak kontzentrazio maila altuetan ager daitezke zonalde horietan. Ondorioz, lixibiatu metalikoak izan dezakeen arriskua ebaluatzea garrantzitsua da, lurzoru kutsatuetatik beste ingurumen-konpartimentu batzuetara mugitzeko gaitasuna izan dezaketelako.

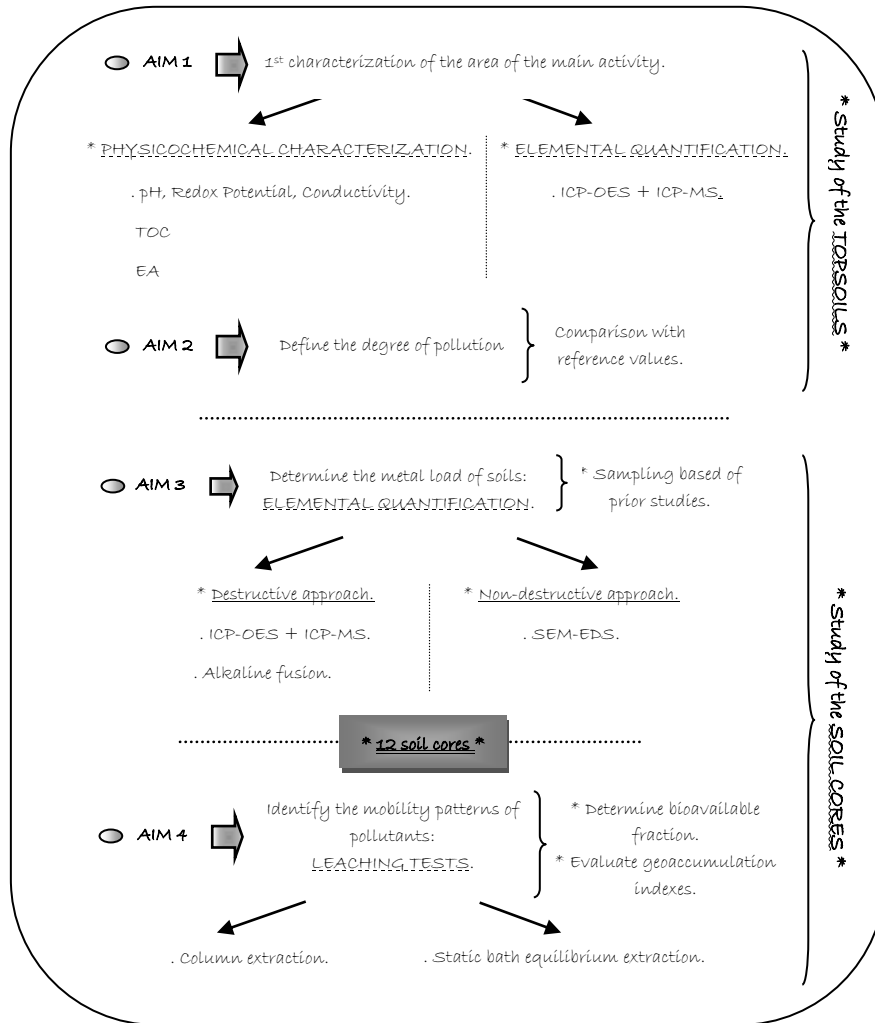


Figure 5.2 Outline of the analytical proceedings. / 5.2 Irudia Lan-prozeduraren eskema.

In the framework of contaminated mine soils of the Basque Country, this work aims to study the potential hazards of polluted soils of an abandoned mine that closed without considering any waste treatment or a periodic control of the area. Specially, the main purpose of this research is focused on the determination of metal mobility patterns not only superficially, but also in depth in soils around the studied mine. In this context, the objectives defined for the present study were (Figure 5.2 shows a brief outline of the work procedure):

- (i) To define the current state of the soils of the area of main activity (mine entrance and washing zone). As an attempt to know its

Euskal Autonomia Erkidegoko meatze-lurzoru kutsatuen esparruan, meategi abandonatu bateko lurzoru kutsatuek izan ditzaketen arriskuak aztertu nahi dira lan honen bidez. Izan ere, meategi hori, hondakinen tratamendurik eta eremuaren aldizkako kontrolik kontuan hartu gabe itxi zen. Zehazki, ikerketa honen helburu nagusia azterturiko meategiko lurzoruetan metal eta metaloideen mugikortasun-ereduak zehaztea da, azaletik ez ezik, sakonetara ere. Testuinguru horretan, azterlan honetarako definitutako helburuak hauek izan ziren (5.2 Irudiak):

- (i) Jarduera nagusia den eremuko lurzoruen egungo egoera zehaztea (meategien sarrera eta garbiketa-gunea). Bere kontzentrazio

pseudototal metal concentrations (extractable by acid digestion), 15 topsoils were collected within the zone.

- (ii) To detect the most important hot-spots with the aim of studying in more detail several phenomena related to highly polluted soils.
- (iii) Once the most relevant zones have been defined, to determine the total metal concentrations in polluted soil core samples. To achieve this goal, traditional digestion methods based on alkaline fusion was used.
- (iv) To ascertain the pseudototal metal concentrations (extractable by acid digestion) in contaminated soil core samples to get an idea of the highest potentially soluble contents of metals and hence, the inherent hazard that could occur under extreme environmental conditions.
- (v) To apply the column extraction leaching method as well as the static batch equilibrium extraction method to determine the bioavailable fraction present in the investigated soil core samples.
- (vi) To evaluate the distribution of metals as well as their mobility characteristics both in the surface level and in-depth.
- (vii) Because a few years elapsed between the sampling campaigns (topsoils vs. soil cores), it also allows us to gain some evolutionary perspective.

5.2.2 Sampling strategy.

A critical step in obtaining accurate results of a contaminated area is to collect representative field samples. Although in most soil sampling works

metaliko sasi-totalak (digestio azidoaren bidez erauzgarriak) ezagutzeko saiakera gisa, gainazaleko 15 lur-lagin bildu ziren aztergai den eremuan.

- (ii) Zonalde garrantzitsuenak detektatzeko, oso kutsatuta dauden lurzoruekin zerikusia duten hainbat fenomeno xehetasun handiagoz aztertzea.
- (iii) Gune garrantzitsuenak zehaztu ondoren, kutsatutako lurzoru-zutabeen laginetan metalen guztizko kontzentrazioak zehaztea. Helburu hori lortzeko, fusio alkalinoan oinarritutako digestio metodo tradizionalak erabili ziren.
- (iv) Kutsatutako lurzoru-zutabeen laginetan kontzentrazio metaliko sasi-totalak (digestio azidoaren bidez erauzgarriak) ezagutzea, metalen eduki disolbagarriena zein den jakitea, eta, beraz, muturreko ingurumen-baldintzetan gerta litekeen arriskua ezagutzea.
- (v) Zutabe bidezko lixibiazio-metodoa aplikatzea, bai eta orekatzeko zatitako erauzketa-metodoa ere, ikertutako lurzoru-zutabeen laginetan dagoen frakzio bioeskuragarria zehazteko.
- (vi) Metalen banaketa eta haien mugikortasun-ezaugarriak ebaluatzea, bai gainazalean, bai sakoneran.
- (vii) Laginketa-kanpainen artean urte gutxi batzuk igaro direlako (gainazaleko lurrak vs. lurzoru-zutabeak), eboluzio-prozesuaren perspektiba irabazteko aukera ere ematen digu.

5.2.2 Laginketa-estrategia.

Kutsatutako eremu baten emaitza zehatzak lortzeko urrats kritiko bat lagin adierazgarriak biltzea da. Lurzoruaren laginketa lan gehienetan

only superficial soil samples (10-20 cm depth) are taken, these samples near the surface may have a large component of windblown dust or may have been partially eroded.

As is commonly done, the first step consisted of a general chemical characterization of the zone. In this chapter, the studied area is focused on the main area of activity (the mine entrance and the washing areas) and its surroundings (principally removal zone). The sampling strategy consisted of the collection of the 15 topsoils (first 15 cm) of the sampling points plotted in Figure 5.3.



Figure 5.3 Sampling points of the analysed topsoils. / **5.3 Irudia** Aztertutako gainazaleko lurzoruen laginketa-puntuak.

Based on the results obtained from these topsoils and considering those of other studies³⁹⁻⁴¹ the sampling strategy was extended to allow an in-depth characterization of the soil pollution (soil cores, vertical analysis).

As it is shown in Figure 5.4, twelve sample points were selected along different distances: from the main entrance of the mine to approximately 300 m downhill, in the direction of the maximum slope of the hill that crosses the mining activity, just to follow the most probable runoff direction. The

azaleko zoruaren laginak (10-20 cm-ko sakonerakoak) bakarrik hartzen badira ere, lurrazaletik gertu dauden lagin hauek haizeak garraiatutako hauts-osagai handi baten presentzia edo partzialki higatuak izan daitezkeen hainbat konposatu izan ditzake.

Esparru honetako aztergaietan egin ohi den bezala, lehen urratsa eremuaren karakterizazio kimiko orokor bat egitea izan zen. Kapitulu honetan, aztertutako zonaldea jarduera-eremu nagusian (meategiaren sarrera eta mineralen garbiketa-eremuak) eta haren inguruan (batez ere erauzketa-eremua) fokatzen da. Laginketa-estrategia 5.3 Irudian adierazitako 15 laginketa-puntuetak gainazaleko lurren (lehen 15 cm-ak) bilketan datza.

Gainazaleko lurzoru horietatik lortutako emaitzetan oinarrituta, eta bestelako azterketatan lortutakoak aintzat hartuta³⁹⁻⁴¹, laginketa-estrategia lur-zutabeen karakterizaziora bideratu zen (analisi bertikala).

5.4 Irudian azaltzen den bezala, distantzia ezberdinetan kokaturiko 12 laginketa-puntu aukeratu ziren, guztiak meategiaren sarrera nagusitik gutxi gorabehera maldan behera 300 m-tan, meatzaritza jarduera zeharkatzen duen muinoaren malda maximoaren norabidean.

distances of each sampling point are referred to the sampling point located at the mineral washing area (S3). Since predictably the most important hot spots may be located close to the main entrance (sampling point S2), a larger number of samples were collected in this area, while fewer were taken farther away, in zones that present higher vegetation. Soil cores were collected at these points with a stainless-steel cylinder auger (9 cm i.d. x 100 cm, Cobra TT, ATLAS COPCO). The depth of the sampled cores depended on the nature of the soil at each point (i.e., presence of rocks) and varied between 30 cm and 80 cm. Once removed from the ground, the cores were sliced into sections of 10 cm and dried on filter-paper (Resma ALBET®, 72 g·m⁻²) at room temperature. The dried samples were divided in two fractions. One fraction was stored as collected (not treated) while the other was sieved (Endecotts Octagon Digital) with two consecutive light-mesh sieves of 2 mm and 0.25 mm to separate the vegetation, small rocks, and grains. Both fractions were stored as indicated in Chapter 3.

Laginketa-puntu bakoitzaren distantziak mineralen garbiketa gunean (S3) dagoen laginketa-puntua dute erreferentzia. Aurreikuspenen arabera, gune bero garrantzitsuenak sarrera nagusitik gertu egon daitezkeenez (S2 laginketa-puntua), eremu horretan lagin gehiago bildu ziren, eta urrunago, landaretza handiagoa duten lekuetan, berriz, gutxiago. Puntu hauetan lurzoru-zutabeak altzairu herdoilgaitzezko zilindro batekin bildu ziren (9 cm i.d. x 100 cm, Cobra TT, ATLAS COPCO). Lagindutako lur-zilindroen sakonera puntu bakoitzeko luraren izaeraren arabera izan zen (hau da, sakonera ezberdinetan aurkitzen ziren arroken presentziaren arabera). Guztira 30 cm eta 80 cm bitartekoak izan ziren. Lurretik atera ondoren, laginak 10 cm-ko tarteetan moztu eta giro-tenperaturan paperezko filtroen gainean lehortu ziren (Resma ALBET®, 72 g·m⁻²-koak). Behin lehortuta, laginak bi azpitaldetan banatu ziren. Alde batetik, frakzio bat bildu bezala gorde zen (tratatu gabe) eta bestea 2 mm eta 0,25 mm-ko segidako sare arineko bi baherekin (Endecotts Octagon Digital) bahetu ziren landaretza, haitz txikiak, eta bestelakoak bereizteko. Frakzio biak 3. Kapitulu adierazitakoaren arabera biltegitatu ziren.

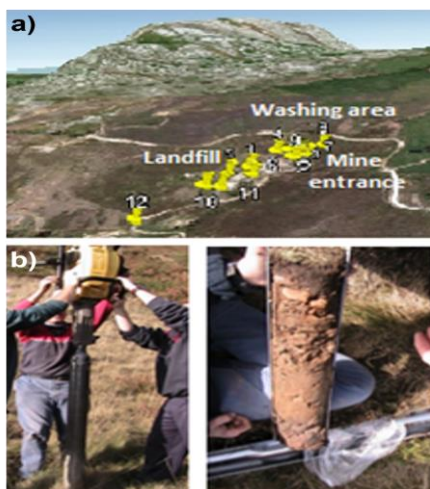


Figure 5.4 (a) Location of the sampling points for in-depth study. (b) Sampling of the soil cores. / **5.4 Irudia** (a) Sakonerako azterketako laginketa puntuen kokapena. (b) Lurzoru-zutabeen laginketa.

5.2.3 Physicochemical parameters, Total Organic Carbon (TOC) and Elemental Analysis (EA. % C, N, and H) of the topsoils.

First steps in the characterization of the topsoils consisted of defining the pH, the potential redox, and the conductivity values, as well as determining the percentages of carbon, nitrogen, and hydrogen. Though further information is given in Chapter 3, the Table 5.1 collects a summary.

5.2.3 Gainazaleko lurzoruen parametro fisiko-kimikoak, karbono organiko totala (TOC) eta analisi elementalak (% C, N eta H).

Gainazaleko lurren karakterizazioaren lehen urratsak pH-a, erredox potentziala eta eroankortasun-balioak zehaztea izan ziren, baita karbonoaren, nitrogenoaren eta hidrogenoaren ehunekoak zehaztea ere. Nahiz eta 3. Kapituluaren informazio gehiago eman, 5.1 Taulan laburpen bat aurkezten da.

Table 5.1 Instrumentation employed for the definition of the physicochemical parameters, TOC and EA. / **5.1 Taula.** Parametro fisiko-kimikoak, Karbono Organiko Totala eta Analisi Elementalak definitzeko erabilitako tresneria.

Analysis / Analisia	Instrument / Tresna	Measure / Neurria
<i>Physicochemical characterization / Karakterizazio fisiko-kimikoa</i>	Radiometer pH meter pHM93 / pH-metroa pHM93 erradiometroa	pH / pH-a
	CRISON microCM 2200 conductivity meter / CRISON mikroCM 2200 konduktimetroa	Redox potential / Erredox potentziala
<i>Total Organic Carbon (TOC) / Karbono organiko totala</i>	Oxford Instrument X-Max EDS / Oxford X-Max EDS Tresna	Conductivity / Eroankortasuna
<i>Elemental Analysis (EA) / Analisi elementalak</i>	EuroEA Elemental Analyser / EuroEA Analizatzaile Elementalak	%C / % C
		%N / % N
		%H / % H

5.2.4 Analysis of metals in topsoil samples.

The solutions obtained by acid digestion and alkaline fusion were measured by ICP-MS and ICP-OES under the conditions of the Table 5.2 (more information about the extractions methods and the instrumental setups is available in Chapter 3).

5.2.4 Metalen analisisa gainazaleko lurzoru laginetan.

Digestio azidoaren eta fusio alkalinoaren bidez lortutako soluzioak ICP-MSarekin eta ICP-OESrekin neurtu zituzten 5.2 Taulako baldintzetan (3. Kapituluaren erauzketa-metodoei eta tresna-muntaiei buruzko informazio gehiago dago).

Table 5.2 The parameters set in the ICP-MS and ICP-OES for soil analysis. / **5.2 Taula** Lurzoruen analisisirako ICP-MSean eta ICP-OESean ezarritako parametroak.

Instrument / Tresna	Acquisition conditions / Eskuratzeko baldintzak
<i>Perkin Elmer SCIEX 9000 ICP-MS</i>	Measurement / Neurketa: class 100 clean room / 100 klaseko gela garbia
	Plasma flow rate / Plama-emaria: 15 l·min ⁻¹
	Nebulizer gas flow rate / Nebulizatzailearen gas-emaria: 0.9 l·min ⁻¹
<i>Horiba Yobin Yvon Activa ICP-OES</i>	Plasma flow rate / Plama-emaria: 12 l·min ⁻¹
	Nebulizer gas flow rate / Nebulizatzailearen gas-emaria: 0.9 l·min ⁻¹

5.2.5 Metal equilibrium leaching capacity.

The potential mobility of metals through the soil column under changing environmental conditions can be assessed by several leaching extraction tests such as (i) single batch extractions, (ii) sequential batch extractions and (iii) column leaching tests⁴². In leaching tests performed in the lab, the soil is brought in contact with a solvent which tries to simulate the real leaching conditions to determine which elements are potentially released to the different environmental compartments. In this work, synthetic rainwater, prepared following the indications of by Quevauviller et al.⁴³, was used as leaching solvent. Briefly, to prepare 1000 ml artificial rainwater (pH = 3.30), 11.9 mg of CaCl₂ (95%, Panreac), 21.1 mg of MgCl₂·6H₂O (96%, Scharlau), 39.8 mg of (NH₄)₂SO₄ (99.5%, Merck), 34.3 mg of NaNO₃ (99%, Panreac), 11.8 mg of NaCl (99%, Panreac), 3.7 mg of KCl (99%, Panreac) and 48.4 µL HCl (36%, Merck) were dissolved in ultra-pure water. The laboratory leaching tests performed in the present study were of two types: a single batch pH-static leaching test and multiple extraction dynamic leaching test also known as column leaching test.

Before any test, the soil physical parameters (i.e., soil pH and redox potential) were measured. To this purpose, air dried soil samples were mixed with Milli Q water in 1:5 ratio (2 g of soil were mixed with 10 ml of water in 50 ml polypropylene centrifuge tubes). The samples were shaken at 100 rpm for 2 h. Then the mixtures were centrifuged for 5 min at 5000 rpm. Measurements were carried out with a pH-meter (consult

5.2.5 Oreka metalikoan lixibiatzeko gaitasuna.

Metalen mugikortasun potentziala ingurumen-baldintza aldakorreko lur-zutabean zehar hainbat lixibiazio-proba eginez ebaluatu daiteke, hala nola (i) zati bakarreko erauzketak, (ii) zati sekuentzialeko erauzketak eta (iii) zutabeko lixibiazio-probak⁴². Laborategian egiten diren lixibiazio analisisetan, lurra lixibiazio-soluzio batekin kontaktuan jartzen da. Soluzio hori lixibiazio baldintza errealak simulatzen saiatzen da, horrela ingurumen-konpartimentu desberdinetara zein elementu askatu ahal diren zehazteko asmoarekin. Lan honetan, disolbatzaile gisa Quevauviller eta kideek⁴³ erabili zuten euri-ur sintetikoa erabili zen. Labur-labur, 1000 ml-ko euri-ur artifiziala prestatzeko (pH = 3,3), 11,9 mg CaCl₂ (% 95, Panreac), 21,1 mg MgCl₂·6H₂O (% 96, Scharlau), 39,8 mg (NH₄)₂SO₄ (% 99,5, Merck), 34,3 mg NaNO₃ (% 99, Panreac), , 11,8 mg NaCl (% 99, Panreac), 3,7 mg KCl(% 99, Panreac) eta 48,4 µL HCl (% 36, Merck) ur ultrapuruan disolbatu ziren. Lan honetan gauzatutako laborategiko lixibiazio-probak bi motatakoak izan ziren: pH-estatikoko zati bakarreko lixibiazio-proba eta erauzketa anitzeko lixibiazio-proba dinamikoa, zutabeko lixibiazio-test bezala ere ezaguna.

Edozein test burutu aurretik, lurzoruaren parametro fisikoak neurtu ziren (lurzoruaren pH-a eta erreodox potentziala). Horretarako, airera lehorturiko lur-laginak Milli-Q urarekin nahastu ziren 1:5 proportzioan (2 g lurzoru eta 10 ml ur nahastu ziren 50 ml-ko polipropilenoazko zentrifugagailurako hodietan). Laginak 2 orduz 100 b.m.-ko abiaduraz irabiatzen eduki ondoren, nahasketak 5 minutuz 5000 b.m.-tan zentrifugatu

Chapter 3 for more information).

a) Equilibrium leaching test.

These kinds of tests involve the mixing of the contaminated soil with the leaching solution (without its renewal) till equilibrium conditions are reached. It was performed following the German DIN 19730 norm for the soil particle fraction below 0.25 mm present on the first 10 cm of the soil column. The soil/leaching solution ratio was set to 1:2.5 by mixing 4 g of air-dried soil with 10 ml of artificial rainwater (pH = 3.30) in 50 ml polypropylene centrifuge tubes. The samples were shaken at 100 rpm for 2 h. After the equilibration period, the suspensions were centrifuged for 5 min at 5000 rpm, filtered and processed for their analysis by ICP-MS (see Chapter 3).

b) Column leaching test.

In dynamic leaching tests, as in the column leaching test, a known volume of leaching solution and soil sample are mixed. In this case, however, the leaching solution is continuously renewed. All the experiments were done at room temperature and a pressure gradient close to zero in glass columns (Alamo) of 25 cm length and 2 cm of internal diameter.

The air-dried soil core samples were packed sequentially as their field mixture. To avoid any possible displacement in the soil column (see Figure 5.5), a glass-fibre layer was placed on the bottom of the glass cylinder. Afterwards, each core fraction of 10 cm was packed in the column in a 2 cm height layers. The total length of the packed soil column ranged from 6 cm to 16 cm depending

ziren. Neurketak pH neurgailu batekin egin ziren (3. Kapituluak kontsultatu informazio gehiagorako).

a) Oreka-lixibiatuen testa.

Horrelako analisisiek kutsatutako lurra lixibiazio soluzioarekin nahastea dakarte (hura berritu gabe) ahalik eta oreka baldintzak lortu arte. Berauek Alemaniako DIN 19730 arauari jarraituz egin ziren, lur-zutabearen lehen 10 cm-etan dagoen 0,25 mm-ko partikula-tamainak eratutako frakzioan. Zoruaren/disolbatzailearen arteko erlazioa 1:2,5ean ezarri zen. Horrela, airera lehorturiko 4 g lur euri-ur artifizialaren 10 ml-rekin (pH = 3,30) nahastu ziren 50 ml-ko polipropilenoazko zentrifugatzaileerako hodian. Laginak 2 orduz 100 b.m.-tan astindu ziren. Orekatze aldiaren ondoren, esekidurak 5 minutuz 5000 b.m.-tan zentrifugatu ziren eta, ondoren, iragazi eta ICP-MS analisisetarako prozesatu (ikus 3. Kapituluak).

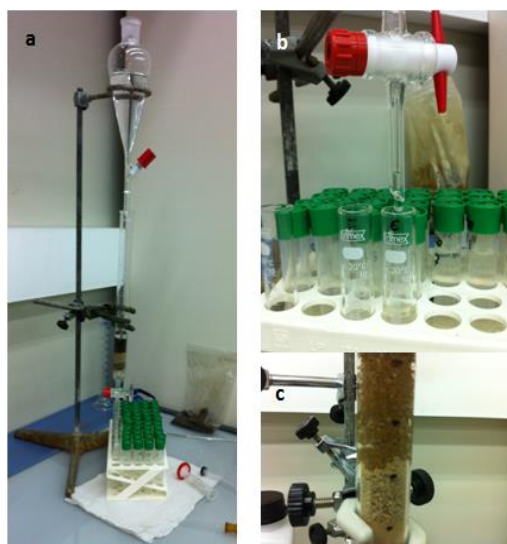
b) Zutabe lixibiazio-froga.

Lixibiazio-proba dinamikoetan, zutabeko lixibiazio-saiakuntzetan bezala, lixibiazio-soluzioaren bolumen ezagun bat eta lurzorua lagina nahastu egiten dira. Kasu honetan, ordea, lixibiazio-soluzioa etengabe berritzen da. Esperimentu guztiak giro-tenperaturan egin ziren eta zerotik gertuko presio gradientean, 25 cm-ko luzera eta 2 cm-ko barne-diametroa zuten beirazko zutabeetan (Alamo).

Airera lehortutako lur-zutabeen laginak bata bestearen ondoren pilatu ziren, landa egoeran zeuden erara. Lur-zutabeen inolako desplazamendurik ez izateko (ikus 5.5 Irudia) kristalezko zilindroaren hondon kristalezko zuntzezko geruza bat jarri zen. Ondoren, 10 cm-ko lur-zutabearen zati bakoitzeko 2 cm-ko altuerako geruzetan bildu ziren zilindroan. Horrela lortutako

on the nature of the samples. Artificial rainwater of pH 3.3 was used as leaching solvent to represent the probable real leaching conditions.

Before the application of the tests, the columns were fully saturated to calculate the pore volume that varied between 12 ml and 30 ml depending on the soil nature. Based on local weather conditions, the average of the rain flow in the valley of Karrantza during the 3 years prior to this study was estimated to be of $1169 \text{ l}\cdot\text{m}^{-2}$. Thus, to simulate local weathering conditions, 100 ml at a flow rate of $540 \text{ ml}\cdot\text{h}^{-1}$ of artificial rainwater were added into each column. The first 10 ml of rainwater flushing through the column were collected in samples of 2 ml. After that, 10 ml samples were taken. All the leachate samples were processed for their further analysis by ICP-MS.



zoru-zutabearen luzera osoa 6 cm eta 16 cm bitartekoa zen (jatorrizko laginen izaeraren arabera). Lixibiazio-baldintza errealak simulatzeko pH 3,3ko euri-ur artifizialak erabili ziren lixibiazio- disolbatzaile gisa.

Testak aplikatu aurretik eta poro-bolumenak kalkulatzeko asmoz, zutabeak erabat ase ziren. Lurraren izaeraren arabera, lortutako balioak 12 ml eta 30 ml bitartekoak izan ziren. Tokiko baldintza meteorologikoak aintzat izanik, azterketa honen aurretiko 3 urteen batez bestean, euri emaria Karrantzako Haranean gutxi gorabehera $1169 \text{ l}\cdot\text{m}^{-2}$ -koa zela kalkulatu da. Horrela, tokiko baldintzak simulatzen saiatzeko, zutabe bakoitzean euri-ur artifizialaren 100 ml gehitu ziren $540 \text{ ml}\cdot\text{h}^{-1}$ -ko fluxu emarian. Zutabea zeharkatzen zuten lehen 10 ml-ak 2 ml-ko laginetan jaso ziren, eta hurrengo bolumenak, aldiz, 10 ml-ko laginetan. Lortutako lixibiazio guztiak ICP-MS bidezko analisirako prozesatu ziren.

Figure 5.5 Column leaching test: (a) the assembly of the experiment, (b) outgoing water collection and (c) waterfront through the column. / **5.4 Irudia** Zutabe lixibiazio-froga: (a) esperimentuaren muntaia, (b) irteerako ur-bilketak eta (c) zutabearen zeharreko ur frontea.

5.3 RESULTS AND DISCUSSION.

5.3.1 Physicochemical characterization of topsoils.

Conductivity, redox potential, pH, and total organic carbon (TOC) are collected in Table 5.3.

5.3 EMAITZAK ETA EZTABAIDA.

5.3.1 Gainazaleko lurzoruen karakterizazio fisiko-kimikoa.

Eroankortasuna, erredox potentziala, pH-a eta karbono organiko totala (TOC) 5.3 Taulan jasotzen

- **pH:** In a natural soil, the pH is normally limited between the values of 5 and 8.5. The specific value of the pH that is reached is determined by the composition of the soil solution, mainly the exchangeable cations. Knowing that a high percentage of base saturation (formed by cations, some of them nutrients) implies a high pH, it can be concluded that in such cases we would be facing a fertile soil, little altered. It should not be forgotten, on the other hand, that temporary variations in pH occur both in the short term (in relation to the seasonal ones) and in the long term (weathering processes⁴⁴ and that in this study they have measured once.

Centred on the classification of soils based on pH, the soils studied are varied, although most of them are moderately acid ($5.1 < \text{pH} < 6.5$) and neutral ($6.6 < \text{pH} < 7.3$). According to the consulted bibliography, a narrow range of basic pH values is due to the presence of carbonate materials, which give the soils a basic character⁴⁵. However, in the case at hand, the range is very narrow, which could indicate the presence of two main types of soil: an acid one influenced by acid mining drainage and another where carbonate materials are the majority. Despite the importance of pH in the absorption of metals and, therefore, in their content in the soil, the wide range of values in the plots could show statistically significant relationships with the content of heavy metals in the soils.

- **Redox potential:** Apart from the reactions in which proton exchange occurs, other type of relevant process in terrestrial systems is that of

dira.

- **pH-a:** Lurzoru naturalean, pH-a 5 eta 8,5 balioen artean mugatu ohi da. Lortzen den pH-aren balio espezifikoa zoru-soluzioaren konposizioaren arabera da, batez ere katioi trukagarrien arabera. Jakinda baseen saturazio handi batek (katioiz eratua, eta horietako batzuk mantenugaiak izanik) pH handia suposatzen duela, ondoriozta daiteke kasu horietan lurzoru emankor baten aurrean gaudela (gutxi eraldatutako lurzoru baten aurrean). Bestalde, ez da ahaztu behar pH-aren aldi baterako aldakuntzak epe laburrean (urtaroei dagokienez) nahiz luzean gertatzen direla (meteorizazio prozesuen ondorioz, adibidez)⁴⁴ eta azterketa honetan erakutsitakoak behin neurtuak direla.

Lurzoruak pH-aren arabera sailkatzea ardatz hartuta, aztertutako lurzoruak askotarikoak dira, nahiz eta gehienak azidoak ($5,1 < \text{pH} < 6,5$) eta neutroak ($6,6 < \text{pH} < 7,3$) izan. Kontsultatutako bibliografiaren arabera, pH-aren oinarritzko balioen tarte estua karbonato-materialen presentziaren ondorio da, lurzoruei oinarritzko izaera ematen baitiete⁴⁵. Hala eta guztiz ere, esku artean dugun kasuan, tartea oso estua da, eta neurriek bi lurzoru-mota nagusi daudela adierazi dezakete: bata azidoa, meatze-drainatze azidoak eragindakoa, eta bestea, neutroa, karbonato-material gehienak dituena. Nahiz eta pH-ak garrantzi handia izan metalen xurgapenean eta, beraz, beraien lurzoruko edukietan, lursailtako balio anitzak erlazio estatistikoki esanguratsuak izan ditzake lurzoruetako metal astunen edukiarekin.

- **Erredox potentziala:** Protoi-trukea gertatzen den erreakzioez gain, lurreko sistemetan garrantzitsua den beste prozesu mota bat

chemical reactions of exchange or transfer of electrons, which are those that lead to oxidation and reduction processes. The measure of redox potential is directly proportional to the concentration of ionic charges in the solution, and therefore it is a good magnitude to characterize the degree of salinization of a soil⁴⁴. According to various studies⁴⁶, the solubility of Zn, Cu and Pb is much lower under reducing conditions than under oxidizing conditions when they are in an acid medium, probably due to the formation of organometallic and sulphide complexes.

- **Conductivity:** The same variety can be seen in the classification based on conductivity, whose values correspond to those classified as non-saline (conductivity < 350). However, soil salinity can increase, reduce or have no effect on the concentration of metals assimilated by plant or animal organisms depending on various factors (composition, etc.)⁴⁷, which suggests the convenience of tracking conductivity over time.

- **Total Organic Carbon (TOC):** It is included in an interval of 0.55% to 4.91%, values that, once again, reaffirm the heterogeneity of the samples and consequently of the place of study, as well as their poverty.

elektroiak trukatzeko edo transferitzeko erreakzio kimikoena da, oxidazio eta erredukzio prozesuetara daramatenak. Erredox potentzialaren neurria soluzioetako karga ionikoen kontzentrazioarekiko zuzenki proportzionala da, eta horregatik lurzoru baten gazitze maila ezaugarritzeko egokia da⁴⁴. Hainbat azterlanen arabera⁴⁶, Zn-ren, Cu-ren eta Pb-ren disolbagarritasuna, ingurune azidoan daudenean, baldintza murriztaileetan askoz txikiagoa da baldintza oxidatzaileetan baino, ziurrenik konplexu organometalikoek eta sulfuroen eraketaren ondorioz.

- **Eroankortasuna:** Barietate bera ikus daiteke eroankortasunaren araberrako sailkapenean, zeinaren balioak gatzik gabekotzat sailkatutakoekin bat datozen (eroankortasuna < 350). Hala ere, lurzoruaren gazitasunak handitu, murriztu edo ez dezake eraginik izan landare- edo animalia-organismoek hainbat faktoreren arabera asimilatutako metalen kontzentrazioan (konposizioa eta abar)⁴⁷, eta horrek denboran zehar eroankortasunaren jarraipena egitea gomendatzen du.

- **Karbono organiko totala (ingelesezko laburdura: TOC):** Neurriak % 0,55etik % 4,91ra bitarteko tartean sartzen da, eta balio horiek berretsi egiten dute, berriz ere, laginen heterogeneotasuna eta, ondorioz, azterketa-tokiaren puntuz-puntuko aldakortasuna, bai eta haien pobrezia ere (emankortasun eskasa).

Table 5.3 Mean values, standard deviation, and relative standard deviation (RSD %) of the conductivity, redox potential, pH, and total organic carbon measurements performed on three soil replicates. / **5.3 Taula** Eroankortasunari, erreodox potentziari, pH-ari eta karbono organikoaren guztizko neurketeki dagokien batez besteko balioak, desbideratze estandarra eta desbideratze estandar erlatiboa (RSD %).

Sample Lagina	CONDUCTIVITY (μS) EROANKORTASUNA (μS)			REDOX POTENTIAL (mV) ERREDOX POT. (Mv)			Ph pH-a			TOC (%) KARBONO ORG. TOT.		
	X	S	RSD	X	S	RSD	x	s	RSD	x	S	RSD
TS4	57	9.64	19.91	337	22.68	6.73	6.77	0.04	0.59	2.79	0.66	23.81
TS5	28.5	5.47	19.17	456.33	2.89	0.63	5.61	0.04	0.71	3.01	0.89	29.59
TS6	144.3	11.6	8.04	286.67	2.52	0.88	5.19	0.03	0.35	1.32	0.18	13.65
TS7	43.7	8.61	19.70	434	2.56	0.59	5.73	0.03	0.52	3.79	0.38	10.14
TS8	75	14.96	19.95	322	27.35	8.49	6.95	0.02	0.29	2.44	0.68	27.68
TS9	148.3	12.78	8.62	331	23.35	7.05	7.62	0.04	0.52	0.55	0.15	27.41
TS10	128.5	10.29	8.01	294	31.02	10.55	6.4	0.04	0.54	1.75	0.74	42.61
TS11	33.8	6.21	18.39	391.67	25.15	6.42	6.24	0.02	0.24	2.57	0.91	35.49
TS12	41	7.45	18.17	365	24.79	6.79	6.51	0.02	0.31	3.73	0.96	25.86
TS13	53.1	9.93	18.70	448	2.91	0.65	5.11	0.03	0.59	3.33	0.53	16.03
TS14	69.5	12.42	17.87	473	3.01	0.64	4.65	0.03	0.65	2.71	0.58	21.33
TS15	190	18.57	9.77	380	23.41	6.16	6.91	0.02	0.29	4.91	0.02	0.4
TS16	59.6	10.03	16.83	428	2.76	0.64	5.2	0.02	0.34	3.71	0.89	23.88

5.3.2 Elemental analysis of topsoils: %C, %N, and %H.

Figure 5.6 shows the mean values and standard deviations in the percentage composition of nitrogen, carbon, and hydrogen. Since the concentration of hydrogen present in some samples was below the detection limit (< 0.2%) it has not been represented.

The concentration of carbon stands out, which when compared with the TOC value of Table 5.3, suggests that most of the carbon is in inorganic form (mainly as carbonates).

5.3.2 Gainazaleko lurren analisi elemental: C-ren, N-ren, eta H-ren ehunekoak.

5.6 Irudiak nitrogenoaren, karbonoaren eta hidrogenoaren portzentajezko konposizioaren batez besteko balioak eta desbideratze estandarrak erakusten ditu. Lagin batzuetan presente zegoen hidrogeno-kontzentrazioa detektatzeko mugaren azpitik zegoenez (< % 0,2), ez da grafikari islatu.

Guztietatik karbonoaren kontzentrazioa da nabarmentzen dena. 5.3 Taulako TOC balioarekin alderatuz gero, karbono gehiena forma inorganikoan dagoela iradokitzen duen datua da hau (karbonato gisa batez ere).

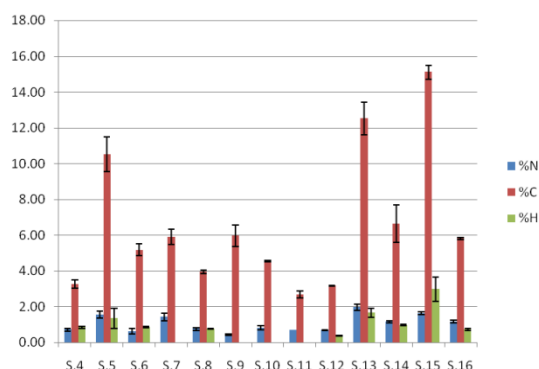


Figure 5.6 Mean values in % and standard deviations of elemental analysis (hydrogen, nitrogen, and carbon). / **5.6 Irudia** Analisis elementalaren batez besteko balioak %tan eta desbideratze estandarrak (hidrogenoa, nitrogenoa eta karbonoa).

Although an attempt was also made to determine the presence of total S, results could not be obtained due to problems with the analysis equipment.

5.3.3 Metal concentration in topsoils.

These mean values were obtained after making three replicates of each sample using the microwave acid digestion method and measured by ICP-MS and ICP-OES.

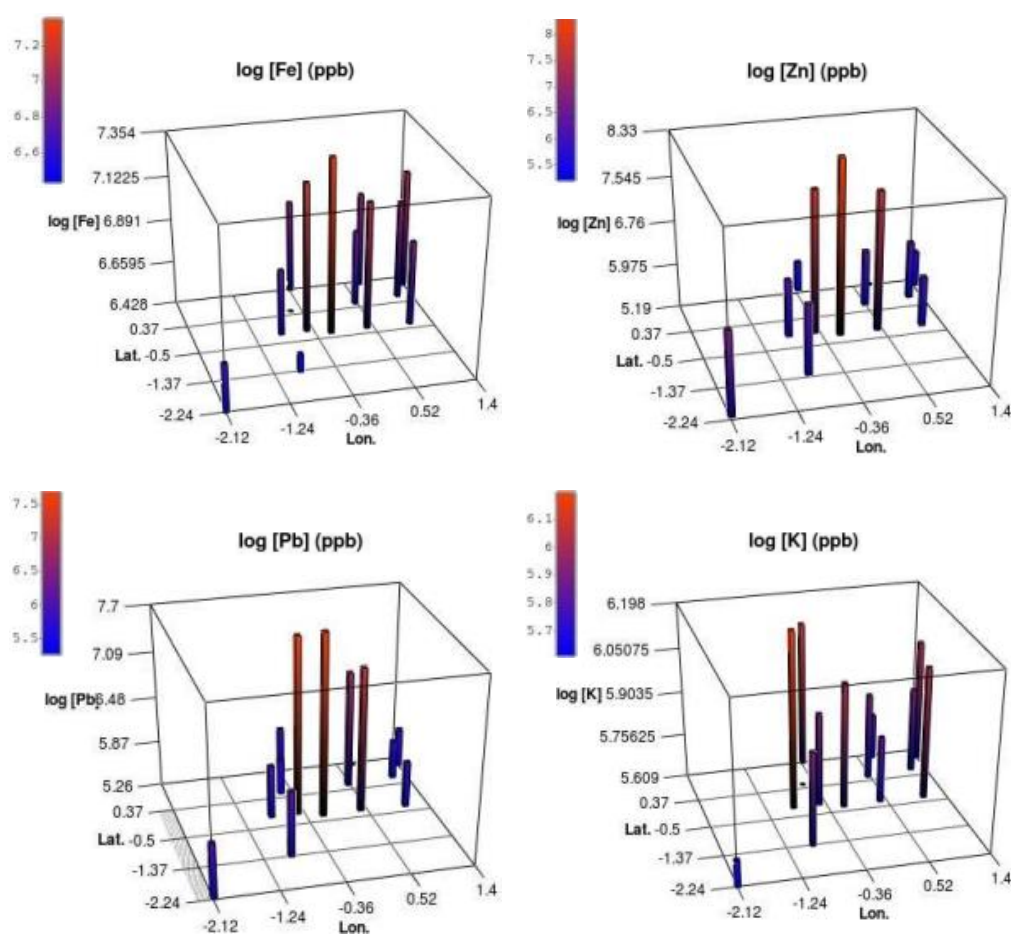


Figure 5.7 Mean values of the concentration of Fe, Zn, Pb, and K measured in each sample represented in Figure 5.3. / **5.7 Irudia** Lagin bakoitzean neurtutako Fe, Zn, Pb eta K kontzentrazioen batez besteko balioak.

The observed values of some major elements are summarized in Table 5.4 and represented in the 3D bar diagrams of Figure 5.7 where, in addition to their concentrations, their spatial distribution at the sampling points can be seen.

Nahiz eta S totalaren presentzia ere zehazten saiatu, ezin izan zen emaitzarik lortu analisi-tresnarekin izandako arazoengatik.

5.3.3 Metalen kontzentrazioa gainazaleko lurretan.

Batez besteko balio hauek mikrouhin azidoaren digestio-metodoaren bidez, eta ICP-MS eta ICP-AES bidez neurtu ziren lagin bakoitzaren hiru erreplikaren neurrietatik lortu ziren.

Elementu nagusi batzuen balio behatuak 5.4 Taulan laburbiltzen dira eta 5.7 Irudiko 3D barra-diagrametan irudikatu. Azken honetan, kontzentrazioez gain, laginketa-puntuetan duten banaketa espaziala ikus daiteke.

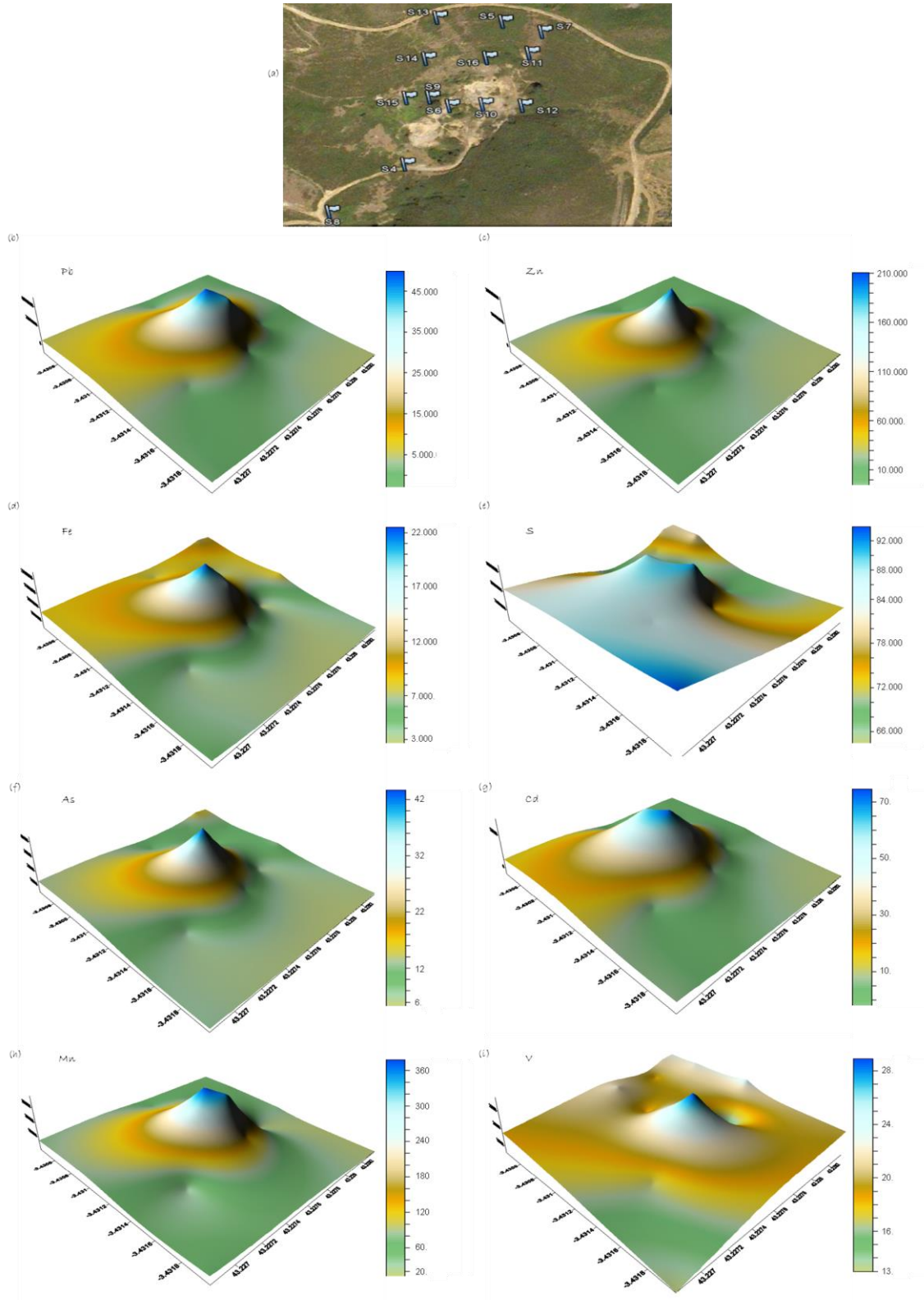


Figure 5.8 3D projection of the concentrations of Pb, Zn, Fe, S, As, Cd, Mn, V in ppm. / **5.8 Irudia** Pb-ren, Zn-ren, Fe-ren, S-ren, As-ren, Cd-ren, Mn-ren eta V-ren kontzentrazioen 3D proiektzio mapak ppm-tan.

To identify distribution patterns of the elements studied (in soil and sediment samples and water samples), some authors⁴⁸ have used visualization

Aztertutako elementuen banaketa-ereduak identifikatzeko (lurzoruan, sedimentuen laginetan zein ur-laginetan), zenbait egilek⁴⁸ datuak mapa

tools that allow the data to be displayed on a map. These tools allow a rapid identification of the places that present the greatest risk, which allows reducing the time for action. This characteristic makes them useful tools in advising on contaminated areas or as risk modelling tools for activities not yet implemented.

Given its feasibility in other studies, in this work the software The Surfer 8.2 Surface Mapping System (Golden Software Inc., Golden, Colorado, USA) has been used to graphically represent in 3D the spatial distribution of metals on the studied slope of the mine.

However, due to the distances between sampling points, an interpolation of the data has been required to estimate the concentration of pollutants between them. Said interpolation has been carried out using geostatistical methods. Figure 5.8 shows the results of six of the elements studied.

After an analysis of the data and its representations in Figures 5.7 and 5.8 two main facts can be deduced:

On the one hand, when comparing the results with the concentrations found in soils of other countries also affected by mining activities (see Table 5.4), the severe condition due to contamination that the whole of the analysed area presents, supported by the high concentrations collected in Table 5.5.

batean erakustea ahalbidetzen duten bistaratze-tresnak erabili dituzte. Tresna horiek arrisku handiena duten lekuak azkar identifikatzeko aukera ematen dute (puntu arriskutsu edo *hotspot* delakoak), eta horrek ekintza hartzearen beharizan-denbora murriztea ahalbidetzen du. Ezaugarri horrek tresna erabilgarri bihurtzen ditu kutsatutako eremuei buruz aholkatzeko edo oraindik ezarri gabeko jardueretarako arriskuak modelatzeko tresna gisa.

Beste ikerketa esparru batzuetan bideragarria izan dela kontuan hartuta, lan honetan The Surfer 8.2 Surface Mapping System softwarea (Golden Software Inc., Golden, Colorado, AEB) erabiltzea erabaki da. Horrela meategiaren sarrera bere baitan duen muinoan zehar aztertutako metalen banaketa espaziala grafikoki 3Dan irudikatu da (2Dan ere adieraz litezkeen arren, 3Da aukeratu da bisualagoa delakoan).

Puntu honetan esan beharra dago, hala ere, laginketa-puntuen arteko distantziak direla eta, datuen interpolazioa behar izan dela kutsatzaileen puntuen arteko kontzentrazioa kalkulatzeko. Interpolazio hau metodo geoestrategikoekin egin da. 5.8 Irudiak aztertutako sei elementuren emaitzak erakusten ditu.

Datuak eta bere irudikapenak 5.7 eta 5.8 Irudietan aztertu ondoren bi egitate nagusi ondoriozta daitezke:

Alde batetik, emaitzak meatze-jarduerek ere erasandako beste herrialde batzuetako lurzoruetan aurkitutako kontzentrazioekin alderatzean (ikus 5.4 Taula) eta 5.5 Taulan jasotako kontzentrazio altuetan oinarrituta aztertutako eremu osoak duen kutsaduraren ondoriozko egoera larria da.

On the other hand, a focalization of the maximum metal charge peaks in certain areas that are observed both in the 3D and three-dimensional bar graphs is intuited. This intuition is confirmed in Figures 5.9 where the total concentrations of heavy metals are graphically represented for each sampling point.

Bestalde, metal-kargako gailur maximoen fokalizazioa sumatzen da 3Dn eta hiru dimentsioko barra-grafikoetan ikusten diren zenbait eremutan. Intuizio hau 5.9 Irudietan berresten da, non laginketa-puntu bakoitzeko metal astunen guztizko kontzentrazioak grafikoki adierazten diren.

Table 5.4 Summary of metal concentrations found in several polluted soils affected by mining activities in other countries. / **5.4 Taula** Beste herrialde batzuetako meatze-jarduerak eragindako hainbat lurzoru kutsatutako aurkitutako metalen kontzentrazioen laburpena.

Mine type Meatze mota	Determined metals Zehaztutako metalak	Extraction Meth. Erauzketa-met.	Analysis Meth. Analisi-met.	Concent. range ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) / Kontzentrazio-tartea ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Ref. Erref.
Pyrite (FeS ₂), Chalcopyrite (CuFeS ₂), Sphalerite (ZnS), Galena (PbS), Arsenopyrite (FeAsS)	Cu, Ni, Pb, Zn, As	Acid extraction with HCl:HNO ₃ (3:1) / Erauzketa azidoa HCl:HNO ₃ -rekin (3:1)	ICP-OES	Cu, As (0.01-15195) Pb, Zn (0.4-22295)	[49]
Pyrite (FeS ₂), Sphalerite (ZnS), Chalcopyrite (CuFeS ₂), Galena (PbS), Arsenopyrite (FeAsS)	Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, As, Co, Hg, Mn	i) MAE with HCl:HNO ₃ (3:1) / Mikrouhina HCl: HNO ₃ (3:1) ii) Digestion with HNO ₃ :HF / Digestio azidoa HNO ₃ :HF-rekin For Hg / Hg-rentzat: i) MAE with HCl:HNO ₃ (3:1) / Mikrouhina HCl:HNO ₃ -rekin (3:1) ii) Reduction NaBH ₄	ICP-MS & ICP-OES CV-AAS (for Hg)	Hg (0.061-0.8) Cd, Ni, Co (1-130) Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, As (8-1556) Mn (228-11326)	[50]
Pyrite (FeS ₂), Sphalerite (ZnS), Chalcopyrite (CuFeS ₂), Galena (PbS), Arsenopyrite (FeAsS)	Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, As, Co, Hg	Acid digestion with HF:HClO ₄ :HNO ₃ :HCl / Digestio azidoa HF:HClO ₄ :HNO ₃ :HCl-rekin	ICP-OES INAA (for As, Hg, Cr, Co)	Cd, Cr, Co, Hg (0.3-226) Cu, Ni, Pb, Zn, As (1-6890)	[51]
The main ore is Zn and Pb, accompanied by Cu, Ag, W, Sn, Mo, and Fe	Cd, Cu, Pb, Zn, As	Acid digestion with HF:HClO (10:12) / Erauzketa azidoa HF:HClO-rekin (10:12)	ICP-OES	Cd (1.6-12) Cu, Pb, Zn, As (17-976)	[52]
Pb-Zn mine	Cd, Cu, Pb, Zn, As	Acid extraction with HCl:HNO ₃ :H ₂ O (2:2:2) / Erauzketa azidoa HCl:HNO ₃ :H ₂ O-rekin (2:2:2)	ICP-MS	Cd (0.2-6) Cu, As (9-99) Pb, Zn (24-1134)	[53]

Although the entire slope analysed presents a serious metallic contamination problem, the location of the concentration maximums follows a logic, since these are the most important places in a deposit: the entrance of the mine (the point closest to it is S.10) and the washing are where impurities were removed from the ore (point S.6 is

Aztertutako malda osoak metal-kutsaduraren arazo larria badu ere, kontzentrazio-maximoen kokapenak logika bati jarraitzen dio, hauek baitziren aktibitate nagusiko lekurik garrantzitsuenak: meatzearen sarrera (laginketa-punturik gertukoena S.9 eta S.10 dira) eta mineralek izan zitzaizketen ezpurutasunak (mea vs.

located just below and close to it and point S.9 is further away from the entrance).

When analysing the total metallic loads (Figure 5.9) a divergence can be seen. Complementing the information of the last figures with the concentrations of the table, it can be deduced that at the points closest to the entrance (point S.10) and the sink (points S.4, S.6 and S.9 down the slope, and S.16 a few meters up) the concentration of Pb and Zn prevails. compared to the rest, while in the other points, mainly Fe dominates.

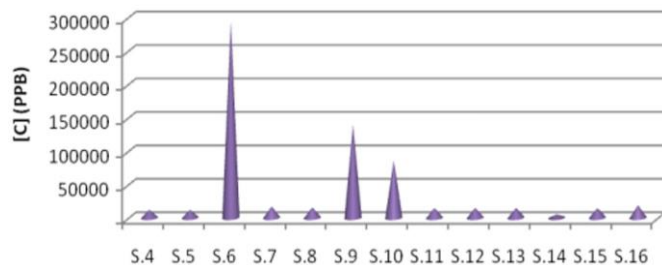


Figure 5.9 Total metals per sampling point (see locations in the aerial photo). / **5.9 Irudia** Laginketa-puntuako bakoitzeko guztizko metalen kontzentrazioak (ikus kokapenak aireko argazkian).

ganga) kentzeko eraikitako garbiketa zonaldea (S.6 puntua justu behean dago).

Guztizko karga metalikoak aztertzean (5.9 Irudia) dibergentzia bat ikus zitekeen. Azken zifren informazioa taulako kontzentrazioekin osatuz, ondoriozta zitekeen sarreratik (S.10 puntua) eta garbiketa zonaldetik hurbilen zeuden puntuetan (S.4, S.6 eta S.9 puntuak maldan behera, eta S.16 metro batzuk gora) Pb eta Zn kontzentrazioak gailentzen zirela, eta gainerako puntuetan, berriz, batez ere Fe zela nagusi.

Table 5.5 Mean values of the concentrations of some elements of interest present in the soils in ppm. / **5.5 Taula** Lurzorueta dauden elementu interesgarri batzuen kontzentrazioen batez besteko balioak ppm-tan.

	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11	S12	S13	S14	S15	S16
Ag	0.39±0.001	0.2±0.0008	10.2±1.01	0.39±0.05	0.3±0.009	8.9±0.7	3.3±0.45	0.31±0.003	0.3±0.007	0.43±0.006	0.28±0.001	0.34±0.003	3.2±0.009
Al	3749±92	3085±101	3798±143	4136±198	2020±201	3594±132	2639±174	3317±181	5259±303	4886±312	1696±111	1884±109	3145±234
As	7.2±0.7	11.1±1.3	44±15	15.9±3.1	75.1±11	24.6±6.2	18.9±3.3	11.3±5	10.5±4.6	12.2±4.1	6.6±2	11.5±3.3	9.2±4.1
Ba	23.4±4.5	19.8±3.2	11.4±2.1	21.1±3.5	12±1.7	11.6±0.9	13.8±2.2	17.5±0.8	30.6±5.6	32±2.2	18.8±1.9	42.1±3.7	19.1±2
Ca	2544±201	2662±197	12195±321	208±23	10593±301	41784±314	25622±279	224±44	756±91	815±73	575±97	7805±293	263±48
Cd	4.3±0.5	0.39±0.008	74.8±8.4	1.1±0.04	6.6±2.2	42.7±1.9	59.3±9.1	1.7±0.03	1.8±0.4	1.1±0.09	0.3±0.008	6.8±1.5	4.4±1.9
Co	0.54±0.06	1.02±0.03	4.7±0.09	1.5±0.1	1.5±0.2	3.2±0.2	3.5±0.06	2±0.03	1.9±0.03	1.3±0.1	0.3±0.08	1.7±0.21	2.2±0.13
Cr	7.4±1.3	8.5±2.2	10.8±2.3	10.2±1.8	5.5±1.1	11.8±1.3	10.3±2.4	8.8±3.1	10.9±2.9	10.3±2.8	5.1±1.8	10.5±3.3	8.3±1.6
Cs	1.7±0.08	1.4±0.6	1.5±0.1	1.8±0.1	0.8±0.03	1.6±0.06	1.3±0.08	1.5±0.2	2.3±0.02	2.2±0.3	1.7±0.09	2.8±0.1	1.7±0.06
Cu	2.8±0.2	4.5±0.7	71.6±5.3	5.3±0.6	4.03±0.5	56.7±5.3	23.3±3	3.6±0.3	3.7±0.2	7.3±0.2	4.2±0.1	12.6±1.1	12.03±0.9
Fe	3365±170	8684±90	22597±111	11504±94	4831±23	16543±87	12787±103	9021±88	7572±43	8359±51	2678±29	6045±91	6826±112
Hg	11.3±3.6	5.7±2.8	439±55	8.3±2.8	15±3.2	844±77	162±36	7.9±1.9	10.9±3.1	7.9±1.8	7.3±2.5	17.5±3.4	127±21
K	836±78	577±54	1068±126	1039±109	500±87	836±62	681±48	779±66	1124±103	1246±99	407±85	1577±146	790±51
Li	8.7±1.3	9.4±0.9	6.2±0.6	9.2±1	7.3±0.6	8.6±1.1	6.1±0.4	8.3±0.07	12.7±0.8	9.4±1.1	3.2±0.05	7.7±0.6	8.3±0.4
Mg	677±76	174±24	3621±130	241±29	2308±108	16144±313	4469±164	181±29	351±75	315±61	137±33	976±82	231±53
Mn	26.3±3.6	48±2.4	381±61	46±2	64±9	361±41	157±22	52±5	68±9	37±3	19±2.1	147±41	66±7
Na	113±13	152±21	257±23	217±30	181±12	100±8	95±5	79±3	268±31	120±17	56±6	115±14	73±12
Ni	2.5±0.2	4.4±0.005	23.1±2.1	6.4±1	3.6±0.2	19.9±1.3	10.4±2.1	6.1±0.4	4.7±0.3	7.2±0.5	2.3±0.09	5.8±0.007	6.2±0.9
Pb	1411±43	187±40	50164±112	621±89	1019±47	42948±209	15718±88	618±23	769±26	746±23	555±26	959±52	6869±60
Sb	0.59±0.05	0.63±0.02	9.1±1.1	1.4±0.3	0.7±0.01	22.2±1.1	5.5±0.08	7.8±1	7.1±0.04	2.2±0.04	1.1±0.1	1.9±0.3	3.7±0.7
Sn	1.3±0.2	1.3±0.1	13.6±1.2	3.2±0.2	1.3±0.1	19.9±3	5.8±0.8	0.97±0.05	1.3±0.09	2.2±0.4	3.7±0.3	6.3±0.5	3.3±0.3
Sr	9±1	5.8±0.2	80.3±7.7	5.4±0.4	11.6±2.1	40±3.3	35.8±5.1	4.6±0.8	9.4±1.6	7.5±1.2	5±0.6	16.6±1.3	6.3±0.7
V	16.7±2.5	22.5±4.6	24±4	22.1±3.3	13±0.8	29.2±6.6	18.3±5.4	18.9±4.3	22.2±2	23.7±3.5	14.3±3.6	24.3±3.8	19.4±4.2
Zn	3103±17	178±42	212760±124	765±44	5414±32	59331±201	50379±286	1872±67	1375±35	617±40	153±13	1891±37	1776±106

5.3.4 Comparison of the topsoils with reference values.

Many autonomous communities have carried out studies to determine the heavy metals in their soils, as is the case of the Autonomous Community of the Basque Country. Although the heterogeneity of the soils makes it difficult to determine the average levels of these naturally occurring elements, the guideline values collected by some studies are shown in Table 5.6.

Table 5.6 Mean levels of metals in soils (mg·kg⁻¹) naturally present⁵⁴. / **5.6 Taula** Lurzorueta berez presente dauden metalen batez besteko mailak (mg·kg⁻¹)⁵⁴.

Author / Egilea	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
IHOBE S.A. (1994)	0.2	30	14	19	22	65
Bowen (1996)	-	100	20	40	10	50
Berrow & Burridge (1976)	0.5	100	20	50	20	50
Salomon & Förstner (1984)	0.6	84	26	34	29	60
MMC. Grath (1986)	0.9	38	18	-	48	85

However, an anthropic activity can increase its concentration in the soil, causing unbalanced situations. Such is the case of the site under study, which has seen its metal concentration modified mainly due to the extracted material that was stored in the open air and secondarily due to both leaching and the deposition of particles of atmospheric origin derived from mining activity.

To know the degree of deterioration that a soil may present, the background values are not sufficient, so the indicative values of soil quality are used. Table 5.7 shows these figures for different heavy metals obtained by IHOBE¹, based on the indicative evaluation values⁵⁴.

5.3.4 Gainazaleko lurren eta erreferentziako balioen arteko konparazioa

Euskal Autonomia Erkidegoan gertatzen den bezala, beste erkidego askok ikerketak egin dituzte beren lurzoruetako metal astunak zehazteko. Lurzoruen heterogeneotasunak berez gertatzen diren elementu horien batez besteko mailak zehaztea zailtzen badu ere, zenbait azterlanek jasotzen dituzten gida-balioak 5.6 Taulan bildu dira.

Hala ere, jarduera antropiko batek bere kontzentrazioa areagotu dezake lurrean, taulak biltzen dituen balioekiko egoera desorekatuak eraginez. Horixe da aztergai dugun lekuaren kasua. Izan ere, haren metalaren kontzentrazio naturala aldatu egin da, batez ere aire zabalean biltegitratutako materialaren meteorizazioaren ondorioz, eta, bigarrenik, lixibiatuen eta meatzaritza-jardueratik eratorritako atmosfera-jatorriko partikulen gordailuaren ondorioz.

Lurzoru batek izan dezakeen narriadura-maila ezagutzeko, hondoko balioak ez dira nahikoak izaten, eta, beraz, lurzoruaren kalitatea adierazten duten balioak erabiltzen dira. 5.7 Taulak IHOBE¹, ebaluazio-balio adierazleetan oinarritu diren lortutako metal astunen kopuru horiek erakusten

¹ IHOBE - A Public Society that works in the field of environmental protection and management of several environmental fields in the Basque Country. Homepage: www.ihobe.net. / ¹ IHOBE - Euskal Autonomia Erkidegoan ingurumena babesteko eta ingurumen-arlo batzuk kudeatzeko lan egiten duen sozietate publikoa da. Webgunea: www.ihobe.net.

The VIE-A value or reference level is the value below which it is possible to affirm that the soil is not affected by contamination and, consequently, the risk is null or negligible. Contrary to the rest of the VIEs, whose derivation is made based on risk criteria, the reference level represents the upper limit of the range of concentrations of the contaminant found in natural soils not anthropized.

The VIE-B, for its part, marks the lower limit of risk acceptability. Pollutant concentrations below this value but higher than VIE-A imply acceptable risks, while contents greater than VIE-B may be associated, depending on the local conditions of the site, with an unacceptable risk. The VIE-B derived to protect human health are defined based on the uses of the site.

Regarding the VIE-C quality value, this represents the upper limit of risk acceptability. Its overcoming implies a serious risk for the functioning of the ecosystems. By its own definition, exceeding this value leads to the need to adopt measures that eliminate the risk, since it would have increased unacceptably. These values only exist for the protection of ecosystems.

The calculation of the indicative values of the soil quality of the sampling points is attached in Table 5.8. As can be seen, the heterogeneity of the samples is once again latent, as they present the three possible types of VIE. Even though many values are below the indicative reference value of uncontaminated soil, the number of metals that exceed them is not negligible.

ditu ⁵⁴.

VIE-A balioa erreferentzia-maila da, eta hortik behera esan daiteke lurzorua ez dagoela kutsadurak kaltetua eta, beraz, arriskua deusezta daitekeela edo arriskua hutsala dela. Gainerako VIE-en kasuan ez bezala (horien deribazioa arrisku-irizpideetan oinarritzen da), erreferentziazko mailak antropizatu (gizakien eragina duena) gabeko lurzoru naturaletan aurkitutako kutsatzailearen kontzentrazio-muturraren goiko muga adierazten du.

VIE-Bk, berriz, arriskuaren onargarritasunaren muga txikiagoa markatzen du. Balio horretatik beherako baina VIE-A baino handiagoko kutsatzaileen kontzentrazioek arrisku onargarriak dakartzate, eta VIE-B baino eduki handiagoak, tokiko baldintzen arabera, arrisku onartezin batekin lotu daitezke. Giza osasuna babesteko VIE-B delakoak kokalekuaren erabileran oinarritzen dira (adibidez, umeen jolastokiak edo industria jarduerak).

VIE-C kalitate-balioari dagokionez, arriskuaren onargarritasunaren goiko muga adierazten du. Gainditzeak ekosistemen funtzionamendurako arrisku larria dakar. Bere definizioz, balio hori gainditzeak arriskua ezabatzeko neurriak hartu beharra dakar, modu onartezinean handitutako balioak adierazten baititu. Balio horiek ekosistemak babesteko baino ez dira existitzen.

Laginketa-puntuen lurzoruaren kalitatearen balio adierazleen kalkulua 5.8 Taulan erantsi da. Ikus daitekeenez, laginen heterogeneotasuna sorrean dago berriro, hiru VIE mota posibleak aurkezten baitituzte. Zenbait balio kutsatuta ez dauden lurzoruen erreferentzia-balio adierazlearen azpitik egon arren, balio horiek gainditzen zituzten metalen kopurua ez zen gutxiesgarria.

Table 5.7 Indicative values of soil quality ⁵⁴. / 5.4 Taula Lurraren kalitatearen erreferentzia-balioak ⁵⁴.

Metal Metala	Health protection / Osasunaren babesa						Ecosystem protection / Ekosistemen babesa	
	VIE-A	Child's play area Haurren jolasgune	Residential with orchard Bizilekua hortuarekin	Residential Bizileku	Park. Parke.	Industrial Commerc. / Industri. Merkatari.	VIE-B	VIE-C
As	23	30	30	30	30	200	23	35
Ba	80 + 2.5L							
Cd	0.8	5	5	8	25	50	0.8	18
Co	6 + 0.5L						20	30
Cu	10 + 0.5L	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	24	250
Cr (tot)	2.5 + L	90	200	200	400	550		
Cr (VI)		8	8	8	10	15		
Cr (III)							53	75
Hg	0.3	4	4	4	15	40	0.3	3
Mo	0.6 + 0.018L	75	75	75	250	750	1	620
Ni	12 + L	110	110	150	500	800	40	280
Pb	0.6 + 0.7L + 2.1H	120	120	150	450	1000	44	330
Zn	50 + 2L	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	106	480

VIE-A values are determined as the mean concentration obtained for the samples tested, plus two times the standard deviation. / VIE-Aren balioak honela zehazten dira: aztertutako laginetarako lortutako batez besteko kontzentrazioa gehi desbiderapen estandarra baino bi aldiz handiagoa.

All the samples present levels below those potentially dangerous for Co, Mo, and Ba, which means that they do not pose any risk to human health or to ecosystems. However, the rest of the relevant metals in the quality studies according to the Basque Government (Cr, Zn, Cd, Hg, Pb, Ni and Cu) suppose varying degrees of affectation to humans and ecosystems because they exceed the established values of VIE-B and VIE-C.

As for the most problematic points, once again those located next to the mine entrance and those close to the laundries stand out, where most of the heavy metals even exceed the VIE-C values, which poses a greater danger to workers and ecosystems.

Lagin guztiek Co-arentzat, Mo-arentzat eta Ba-arentzat arriskutsuak izan daitezkeenak baino maila baxuagoak zituzten. Beraz, esanahia aztertuz, esan daiteke ez zirela arriskutsuak ez gizakien osasunerako ezta tokiko ekosistemetarako. Aldiz, Eusko Jaurlaritzaren arabera kalitate-azterketetan garrantzitsuak diren gainerako metalek/metaloidiek (Cr, Zn, Cd, Hg, Pb, Ni eta Cu) gizakiekiko eta ekosistemekiko kalte-maila desberdinak suposatzen zituzten aztergaia zen zonaldean, VIE-B eta VIE-C balioak gaintzen zituztelako.

Puntu problematikoenei dagokienez, berriz ere meategiko sarreraren ondoko eta mineral-garbiketa zonaldeak nabarmendu ziren. Hauetan guztietan, metal astun gehienek VIE-C balioak ere gaintzen zituzten, eta, ondorioz, arrisku handiagoak dakarkie ekosistemei zein bertan ari litezkeenei.

Table 5.8 Indicative evaluation values (VIE) of the most relevant metals for the Basque Government in the topsoils of the aerial photo. (VIE-A in blue, VIE-B in sand, and VIE-C in red). / **5.8 Taula I** Eusko Jaurlaritzarentzat garrantzitsuenak diren metalen ebaluazio-balio adierazleak (VIE). (VIE-A urdinxkaz, VIE-B hondar kolorez eta VIE C-gorrixkaz).

	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11	S12	S13	S14	S15	S16
Cr	7.4	8.5	11	10	5.49	12	10	8.76	11	11	5.13	11	8.32
Co	0.54	1.02	4.68	1.48	1.49	3.16	3.45	2	1.92	1.27	0.31	1.72	2.16
Ni	2.5	4.36	23	6.38	3.63	20	10	6.11	4.73	7.17	2.34	5.79	6.2
Cu	2.81	4.46	72	5.31	4.03	57	23	3.6	3.72	7.27	4.16	12.6	12
Zn	3102	178	212760	765	5414	59331	50379	1872	1375	617	153	1891	1776
As	7.19	11	444	16	7.5	25	19	11	11	12	6.57	12	9.21
Mo	0.24	0.55	0.87	0.58	0.19	0.64	0.61	0.44	0.43	0.77	0.51	0.67	0.53
Cd	4.28	0.39	75	1.01	6.59	43	59	1.73	1.82	1.01	0.34	6.83	4.38
Ba	23	20	11	21	12	12	14	18	31	32	19	42	19
Hg	11	5.66	439	8.28	15	844	162	7.89	11	7.91	7.37	18	127
Pb	1411	187	50164	621	1019	42948	15718	618	769	746	555	959	6869

5.3.5 Metal concentration in soil cores.

The determination was conducted by the following wet analyses.

Traditional wet analytical methods have been used to determine those concentrations in soil core samples as an attempt to discern the current state of the studied area.

On the one hand, the total metal concentrations in soil cores were determined by means of alkaline fusion and analysed by ICP-MS. One of the main drawbacks of the alkaline fusion is the high content of dissolved solids present in the final extracts, which makes necessary a dilution step before the analysis. As a result, the number of elements that can be measured is often restricted. Therefore, as summarized in Table 5.9, only the concentrations of major elements of soils were determined using this procedure (more information about the quality assurance in Chapter 3).

On the other hand, the pseudototal elemental concentrations of the most potentially hazardous metals (i.e., Zn, Pb, Cd and As) present on the

5.3.5 Lur-zutabeetako metalen kontzentrazioa.

Zehaztapan hau ondorengo analisi hezeen bidez egin zen.

Lur-zutabeen laginetan kontzentrazio horiek zehazteko eta aztertutako eremuaren egungo egoera zein den jakiteko, metodo analitiko heze tradizionalak erabili dira.

Alde batetik, lur-zutabeetako metalen guztizko kontzentrazioak fusio alkalinoaren bidez zehaztu ziren eta ICP-MS bidez aztertu. Azken erauzketetan disolbatutako solidoen eduki handia egotea da fusio alkalinoaren eragozpen nagusietako bat. Hortaz, diluzio-urrats bat eskatzen du analisia egin aurretik eta, ondorioz, neurtu daitezkeen elementuen kopurua murriztu egiten da askotan. Horregatik, 5.9 Taulan laburbildu den bezala, prozedura hori erabiliz lurretako elementu nagusien kontzentrazioak bakarrik zehaztu ziren. (3. Kapituluan kalitate-bermeari buruzko informazio gehiago dago).

Bestalde, lur-zutabeen 12 laginetan zeuden arrisku handieneko metalen/metaloiden (hau da, Zn, Pb, Cd eta As) oinarritzko kontzentrazio

12 core soil samples were also determined by MAE and subsequently analysed by ICP-MS⁵ (go to Chapter 3 for more information). Mean metal concentrations of the three replicates of each soil sample are reported in Table 5.9 for Zn, Pb, Fe, Cd, As (more data for all the detected elements are shown in Tables 5.10 and 5.11).

According to the results, the analysed soil core samples have shown high concentrations for almost all metals, what indicates that most part of the samples can be classified as extremely contaminated. The obtained values are consistent with those found in research works related to highly polluted soils due to mining activities⁵⁵⁻⁵⁹(see Table 5.5).

To summarize the results in depth, it can be highlighted that the higher metal concentration levels were approximately located close to the mine entrance except for some naturally occurring metals such as Fe that shows a homogeneous soil distribution profile (see Figure 5.10). To be precise, when comparing between the different superficial soil sampling points, S3, placed at approximately 10 m from the main entrance of the mine, shows the highest concentration of Pb ($81 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) and S5, placed at approximately 65 m, shows the highest concentration of Zn ($110 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$). Both metals are related with the ore extraction itself.

sasi-totalak, MAEz erazi eta, ondoren, ICP-MS bidez aztertu ziren⁵ (ikus 3. Kapitulu informazio gehiagorako). Lurzoruaren lagin bakoitzeko hiru errepliken batez besteko kontzentrazio metalikoak/metaloidoak 5.9 Taulan bilduta daude Zn, Pb, Fe, Cd, As elementuen kasuetarako (datu gehiago 5.10 eta 5.11 Tauletan).

Emaitzen arabera, aztertutako lur-laginek kontzentrazio handiak erakutsi zituzten ia metal guztientzat, lagin gehienak oso kutsatutak sailka daitezkeela adieraziz. Lortutako balioak bat datoz meatzaritza-jardueren ondorioz oso kutsatuta dauden lurzoruetan lotutako ikerketa-lanetan aurkitutakoekin⁵⁵⁻⁵⁹ (ikus 5.5 Taula).

Emaitzak sakonean aztertzeko, azpimarratzekoa da metalen kontzentrazio-maila handienak meategiko sarreratik gertu zeudela, Fe bezalako metal natural batzuen kasurako izan ezik, horiek laginetan banaketa-profil homogeneoa erakusten baituzten (ikus 5.10 Irudia). Zehatzagoak izateko, lurzoruaren azaleko laginketa-puntuen artean konparatzean, meategiaren sarrera nagusitik 10 bat metrora kokatua zegoen S3k, Pb kontzentrazio altuena erakusten zuen ($81 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$), eta gutxi gorabehera 65 metrora kokatua zegoen S5ak, aldiz, Zn kontzentrazio handiena ($110 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$). Bi metalak meatzean erazitako mineralekin lotura zuzenena zeukatenak ziren.

Table 5.9. Total and pseudototal metal concentrations ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) in the more representative soil core samples determined by alkaline fusion-ICP-MS and MAE-ICP-MS. The results are given at a 95% of confidence level, N.A: sample not available; < LOD: below limit of detection; *distance to reference point (S3). / **5.9 Taula.** Guztizko eta kontzentrazio metaliko sasi-totalak ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) ICP MS eta MAE ICP MRS fusio alkalinoek zehaztutako lurzoru-nukleo adierazgarrienen laginetan. Emaitzak konfiantza-mailaren %95ean ematen dira, N.A: laginik ez dago; < LOD: detekzio-mugaren azpitik; * erreferentzia-punturako distantzia (S3).

Metal concentrat. ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) Metal kontzen. ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Distance in depth (m) Distantzia sakoneran (m)	Alkaline Fusion-ICP-MS / Fusio Alkalinoa -ICP-MS					MAE-ICP-MS				
		S3 (Mineral washing area, 0 m*) / S3 (Mineralen garbiketagunea, 0 m*)	S2 (Mine entrance, 10 m) S2 (Meatze sarrera, 10 m)	S4 (15 m)	S1 (45 m)	S5 (Landfill, 65 m) S5 (Zabortegi, 65 m)	S3 (Mineral washing area, 0 m*) S3 (Mineralen garbiketagunea, 0 m*)	S2 (Mine entrance, 10 m) S2 (Meatze sarrera, 10 m)	S4 (15 m)	S1 (45 m)	S5 (Landfill, 65 m) S5 (Zabortegi, 65 m)
Zn	10	58585±248	36720±286	61878±270	8192±109	110420±403	55633±248	2923±286	48319±270	7796±110	101554±404
	20	27294±136	34320±200	65066±236	10379±72	71350±302	26574±136	32645±400	54909±236	10790±72	68396±302
	30	13071±66	837±53	78184±380	4175±92	10222±52	15389±66	482±106	60254±380	4367±92	8704±52
	40	8510±28	353±22	NA	3981±106	35555±82	9484±28	206±40	NA	1972±106	18878±81
Pb	10	80915±358	62433±502	21842±55	14110±79	40718±209	49636±179	8423±251	20416±55	12433±40	32320±210
	20	43819±106	17942±196	27536±74	12729±62	16065±214	28533±53	32329±98	23145±74	13175±31	15456±214
	30	10649±134	592±26	51076±112	4380±24	2533±71	12201±67	656±23	36628±112	4045±12	1713±71
	40	8972±90	96±3	NA	377±15	35368±80	9364±45	46±6	NA	452±89	1407±80
Fe	10	18902±352	16831±170	19870±42	9745±159	31704±134	19340±352	3323±170	17663±84	7087±320	30083±134
	20	11133±82	6241±104	19918±67	7741±98	35385±182	13129±82	11764±206	18986±134	7651±200	35352±182
	30	12478±118	4120±110	23887±71	7437±90	15384±98	14432±118	4943±170	26342±222	7863±90	14811±98
	40	12832±148	3451±148	NA	6030±108	12394±206	13133±148	4643±48	NA	5226±216	14726±260
Cd	10	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	8.6±0.7	<LOD	<LOD	3.9±0.4	<LOD
	20	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	14±1	4.8±0.3	58±3	8.7±0.8	<LOD
	30	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	14±2	<LOD	66±1	9.5±0.9	<LOD
	40	<LOD	<LOD	NA	<LOD	<LOD	11±2	<LOD	NA	5.4±0.8	17±2
As	10	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	5.7±1	6.6±0.5	<LOD	6.6±0.2	<LOD
	20	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	13.3±3	6±1	25±7	6.8±0.5	3.1±0.3
	30	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	12.9±2	5.4±0.5	25±3	5.6±0.7	3.3±0.3
	40	<LOD	<LOD	NA	<LOD	<LOD	10.6±3	3.8±0.4	NA	3.9±0.3	11±2

Table 5.10 Pseudototal metal concentrations ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) in soil core samples determined by MAE-ICP-MS. (RSD between 0.5% and 10% for major elements and minor elements, N.A: sample not available; < LOD: below limit of detection; *distance to reference point (S3)). / **5.6 Taula** MAE-ICP-MS bidez determinatutako lur-zutabeetako metalen kontzentrazio sasi-totalen balioak. (RSD % 0,5 eta % 10 bitartean elementu nagusientzat eta urrirentzat, N.A: ez dago laginik; < LOD: detekzio-mugatik behera; *erreferentzia punturako distantzia (S3)).

<i>MAE-ICP-MS</i>													
Metal concentrat. ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) Metal kontzen. ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Distance in depth (m) Distantzia sakoneran (m)	S1 (45 m)	S2 (Mine entrance, 10 m) S2 (Meatzte sarrera, 10 m)	S3 (Mineral washing area, 0 m*) / S3 (Mineralen garbiketategunea, 0 m*)	S4 (15 m)	S5 (Landfill, 65 m) S5 (Zabortegi, 65 m)	S6 (60 m)	S7 (20 m)	S8 (25 m Uphill) / (25 m maldan gora)	S9 (23 m)	S10 (95 m)	S11 (90 m)	S12 (170 m)
Ag	10	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	4	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
	20	<LOD	<LOD	2	3	<LOD	3	<LOD	<LOD	3	<LOD	<LOD	<LOD
	30	<LOD	<LOD	<LOD	7	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
	40	<LOD	<LOD	<LOD	NA	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	3	<LOD	<LOD	<LOD
	50	<LOD	NA	<LOD	NA	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
	60	<LOD	NA	3	NA	<LOD	NA	<LOD	<LOD	NA	<LOD	<LOD	<LOD
	70	<LOD	NA	NA	NA	<LOD	NA	NA	<LOD	NA	<LOD	<LOD	<LOD
	80	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	<LOD	NA	<LOD	NA	NA
Al	10	4193	7747	6640	9214	11967	13989	17151	8427	16318	6985	10316	8151
	20	4697	8631	4664	7455	13573	11351	19673	7366	21314	5744	9698	10898
	30	7064	7231	8840	12992	11376	12661	15768	7101	3898	8468	12266	11172
	40	3750	5322	10695	NA	9094	18771	10090	9247	11495	6132	16092	8130
	50	4768	NA	8940	NA	5034	23845	15715	8625	16378	5649	5765	5707
	60	2490	NA	13206	NA	10523	NA	3673	12885	NA	5231	6742	12279
	70	2404	NA	NA	NA	8818	NA	NA	13109	NA	7917	5994	6997
	80	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	15106	NA	12898	NA	NA
As	10	7	7	6	3	<LOD	41	11	10	32	5	7	<LOD
	20	7	6	13	25	3	30	<LOD	5	51	<LOD	6	15
	30	6	5	13	25	3	23	4	2	11	7	5	3
	40	4	4	11	NA	11	31	3	5	30	2	7	7

Table 5.10 (continuation) Pseudototal metal concentrations ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) in soil core samples determined by MAE-ICP-MS. (RSD between 0.5% and 10% for major elements and minor elements, N.A: sample not available; < LOD: below limit of detection; *distance to reference point (S3)). / **5.6 Taula (jarraipena)** MAE-ICP-MS bidez determinatutako lur-zutabeetako metalen kontzentrazio sasi-totalen balioak. (RSD % 0,5 eta % 10 bitartean elementu nagusientzat eta urrirentzat, N.A: ez dago laginik; < LOD: detekzio-mugatik behera; *erreferentzia punturako distantzia (S3)).

	50	4	NA	8	NA	13	41	5	5	22	6	3	5
	60	2	NA	19	NA	2	NA	6	6	NA	2	3	9
	70	2	NA	NA	NA	9	NA	NA	7	NA	4	7	4
	80	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	7	NA	6	NA	NA
Ba	10	12	28	4	11	<LOD	21	40	29	32	8	28	12
	20	12	19	11	13	11	19	11	23	32	<LOD	18	11
	30	23	25	22	256	19	22	18	11	6	19	13	14
	40	13	16	26	NA	19	33	15	22	32	21	25	35
	50	17	NA	22	NA	12	37	8	23	28	14	18	24
	60	10	NA	26	NA	8	NA	31	27	NA	13	19	34
	70	10	NA	NA	NA	24	NA	NA	34	NA	23	26	19
	80	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	34	NA	16	NA	NA
Cd	10	4	<LOD	9	<LOD	<LOD	58	4	9	33	6	<LOD	<LOD
	20	9	5	14	58	<LOD	45	<LOD	5	58	<LOD	5	16
	30	9	<LOD	14	66	<LOD	26	<LOD	<LOD	15	<LOD	4	<LOD
	40	5	<LOD	11	NA	17	13	<LOD	<LOD	32	<LOD	<LOD	<LOD
	50	5	NA	4	NA	36	18	5	<LOD	27	4	<LOD	<LOD
	60	<LOD	NA	19	NA	<LOD	NA	<LOD	<LOD	NA	<LOD	<LOD	6
	70	<LOD	NA	NA	NA	6	NA	NA	<LOD	NA	<LOD	<LOD	<LOD
	80	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	<LOD	NA	<LOD	NA	NA
Co	10	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	8	4	<LOD	4	2	<LOD	<LOD
	20	<LOD	<LOD	2	4	<LOD	5	<LOD	<LOD	4	<LOD	<LOD	3
	30	<LOD	2	4	13	<LOD	5	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
	40	<LOD	<LOD	4	NA	2	10	<LOD	<LOD	5	<LOD	3	2
	50	<LOD	NA	3	NA	<LOD	12	<LOD	<LOD	5	<LOD	<LOD	<LOD

Table 5.10 (continuation) Pseudototal metal concentrations ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) in soil core samples determined by MAE-ICP-MS. (RSD between 0.5% and 10% for major elements and minor elements, N.A: sample not available; < LOD: below limit of detection; *distance to reference point (S3)). / **5.6 Taula (jarraipena)** MAE-ICP-MS bidez determinatutako lur-zutabeetako metalen kontzentrazio sasi-totalen balioak. (RSD % 0,5 eta % 10 bitartean elementu nagusientzat eta urrirentzat, N.A: ez dago laginik; < LOD: detekzio-mugatik behera;*erreferentzia punturako distantzia (S3)).

	60	<LOD	NA	5	NA	<LOD	NA	2	<LOD	NA	<LOD	<LOD	<LOD
	70	<LOD	NA	NA	NA	2	NA	NA	3	NA	<LOD	3	<LOD
	80	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	3	NA	<LOD	NA	NA
Cr	10	15	12	7	5	<LOD	33	25	20	30	208	12	4
	20	17	10	28	32	5	31	3	16	41	<LOD	10	17
	30	23	24	26	42	7	28	22	10	8	15	11	8
	40	14	19	35	NA	24	39	9	23	34	18	9	27
	50	18	NA	45	NA	24	49	198	21	32	12	16	23
	60	16	NA	25	NA	7	NA	24	23	NA	12	7	24
	70	14	NA	NA	NA	24	NA	NA	29	NA	20	10	23
	80	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	27	NA	13	NA	NA
	Cu	10	12	<LOD	12	<LOD	<LOD	82	6	18	58	12	<LOD
20		13	3	20	57	<LOD	49	<LOD	4	91	<LOD	3	44
30		5	2	15	173	4	31	<LOD	<LOD	21	<LOD	3	<LOD
40		<LOD	<LOD	10	NA	18	21	<LOD	<LOD	54	<LOD	4	3
50		3	NA	5	NA	47	38	12	<LOD	26	4	<LOD	2
60		<LOD	NA	31	NA	<LOD	NA	3	<LOD	NA	<LOD	4	6
70		<LOD	NA	NA	NA	9	NA	NA	2	NA	<LOD	4	<LOD
80		NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	3	NA	<LOD	NA	NA
Fe	10	7087	3323	19340	17663	30083	33965	14442	8684	24724	12891	9016	14817
	20	7651	11764	13129	18986	35352	27043	14638	5569	37438	7793	8973	27212
	30	7863	4943	14432	26342	14811	20238	13312	5224	8916	4653	9081	20867
	40	5226	4643	13133	NA	14726	22561	20124	6664	13436	3725	13173	13074
	50	4212	NA	9903	NA	19461	34017	11454	7033	20465	4255	3377	9787

Table 5.10 (continuation) Pseudototal metal concentrations ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) in soil core samples determined by MAE-ICP-MS. (RSD between 0.5% and 10% for major elements and minor elements, N.A: sample not available; < LOD: below limit of detection; *distance to reference point (S3)). / **5.6 Taula (jarraipena)** MAE-ICP-MS bidez determinatutako lur-zutabeetako metalen kontzentrazio sasi-totalen balioak. (RSD % 0,5 eta % 10 bitartean elementu nagusientzat eta urrirentzat, N.A: ez dago laginik; < LOD: detekzio-mugatik behera; *erreferentzia punturako distantzia (S3)).

	60	2525	NA	17872	NA	12100	NA	7008	9670	NA	3028	4781	11658
	70	1933	NA	NA	NA	13876	NA	NA	10491	NA	5680	2974	6338
	80	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	11004	NA	8618	NA	NA
Hg	10	3	16	3	<LOD	<LOD	18	<LOD	4	14	<LOD	16	<LOD
	20	4	<LOD	5	11	<LOD	17	<LOD	<LOD	25	<LOD	<LOD	10
	30	<LOD	<LOD	4	30	<LOD	8	<LOD	<LOD	7	<LOD	<LOD	<LOD
	40	<LOD	<LOD	4	NA	3	5	<LOD	<LOD	23	<LOD	<LOD	<LOD
	50	<LOD	NA	<LOD	NA	9	17	<LOD	<LOD	11	<LOD	<LOD	<LOD
	60	<LOD	NA	9	NA	<LOD	NA	<LOD	<LOD	NA	<LOD	<LOD	<LOD
	70	<LOD	NA	NA	NA	<LOD	NA	NA	<LOD	NA	<LOD	<LOD	<LOD
	80	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	<LOD	NA	<LOD	NA	NA
Mn	10	62	28	55	26	<LOD	662	115	190	155	40	28	12
	20	64	38	101	262	26	371	11	52	160	<LOD	37	174
	30	40	50	143	459	52	236	32	8	33	33	21	20
	40	27	18	110	NA	107	296	22	18	234	9	75	26
	50	19	NA	79	NA	188	1042	38	27	281	23	10	48
	60	7	NA	248	NA	14	NA	23	46	NA	6	53	42
	70	6	NA	NA	NA	67	NA	NA	75	NA	12	77	33
	80	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	69	NA	28	NA	NA
Ni	10	5	7	5	4	<LOD	42	9	6	22	91	7	2
	20	5	12	11	22	4	25	<LOD	3	15	<LOD	12	10
	30	5	6	11	27	3	23	15	<LOD	4	7	5	6
	40	3	3	17	NA	10	41	6	<LOD	16	<LOD	9	9

Table 5.10 (continuation) Pseudototal metal concentrations ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) in soil core samples determined by MAE-ICP-MS. (RSD between 0.5% and 10% for major elements and minor elements, N.A: sample not available; < LOD: below limit of detection; *distance to reference point (S3)). / **5.6 Taula (jarraipena)** MAE-ICP-MS bidez determinatutako lur-zutabeetako metalen kontzentrazio sasi-totalen balioak. (RSD % 0,5 eta % 10 bitartean elementu nagusientzat eta urrirentzat, N.A: ez dago laginik; < LOD: detekzio-mugatik behera; *erreferentzia punturako distantzia (S3)).

	50	3	NA	18	NA	17	58	87	3	17	6	3	6
	60	5	NA	16	NA	3	NA	8	5	NA	2	3	5
	70	3	NA	NA	NA	10	NA	NA	8	NA	<LOD	9	15
	80	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	8	NA	6	NA	NA
Pb	10	12433	150	49636	20416	32320	35493	2096	4234	3506	16707	2800	3327
	20	13175	32329	28533	23145	15456	30345	830	1459	3863	1389	1625	3852
	30	4045	656	12201	36628	1713	9064	2179	33	1671	82	307	3318
	40	452	46	9364	NA	1407	3574	67732	57	9272	38	281	4782
	50	655	NA	2542	NA	2897	10127	218	58	3390	25	141	4517
	60	70	NA	20396	NA	275	NA	144	80	NA	14	376	1729
	70	34	NA	NA	NA	477	NA	NA	152	NA	27	186	24
	80	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	101	NA	26	NA	NA
Sb	10	3	<LOD	2	<LOD	<LOD	8	<LOD	2	3	<LOD	<LOD	<LOD
	20	4	<LOD	7	9	<LOD	7	<LOD	<LOD	4	<LOD	<LOD	<LOD
	30	<LOD	<LOD	4	13	<LOD	3	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
	40	<LOD	<LOD	3	NA	<LOD	3	<LOD	<LOD	4	<LOD	<LOD	<LOD
	50	<LOD	NA	<LOD	NA	<LOD	6	<LOD	<LOD	2	<LOD	<LOD	<LOD
	60	<LOD	NA	4	NA	<LOD	NA	<LOD	<LOD	NA	<LOD	<LOD	<LOD
	70	<LOD	NA	NA	NA	<LOD	NA	NA	<LOD	NA	<LOD	<LOD	<LOD
	80	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	<LOD	NA	<LOD	NA	NA
Sn	10	3	<LOD	3	<LOD	<LOD	10	<LOD	5	12	<LOD	<LOD	<LOD
	20	2	<LOD	11	16	<LOD	8	<LOD	<LOD	13	<LOD	<LOD	10
	30	<LOD	<LOD	4	13	<LOD	5	<LOD	<LOD	4	<LOD	<LOD	<LOD
	40	<LOD	<LOD	3	NA	<LOD	6	<LOD	<LOD	13	<LOD	<LOD	<LOD

Table 5.10 (continuation) Pseudototal metal concentrations ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) in soil core samples determined by MAE-ICP-MS. (RSD between 0.5% and 10% for major elements and minor elements, N.A: sample not available; < LOD: below limit of detection; *distance to reference point (S3)). / **5.6 Taula (jarraipena)** MAE-ICP-MS bidez determinatutako lur-zutabeetako metalen kontzentrazio sasi-totalen balioak. (RSD % 0,5 eta % 10 bitartean elementu nagusientzat eta urrirentzat, N.A: ez dago laginik; < LOD: detekzio-mugatik behera; *erreferentzia punturako distantzia (S3)).

	50	<LOD	NA	<LOD	NA	3	9	<LOD	<LOD	5	<LOD	<LOD	<LOD
	60	<LOD	NA	5	NA	<LOD	NA	<LOD	<LOD	NA	<LOD	<LOD	<LOD
	70	<LOD	NA	NA	NA	<LOD	NA	NA	<LOD	NA	<LOD	<LOD	<LOD
	80	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	<LOD	NA	<LOD	NA	NA
Sr	10	7	14	17	45	<LOD	68	26	10	67	13	14	5
	20	7	12	33	79	46	72	5	8	69	<LOD	11	16
	30	8	27	24	107	26	36	8	4	11	8	8	5
	40	5	12	27	NA	55	113	6	8	24	8	30	17
	50	8	NA	15	NA	166	97	12	9	16	9	7	26
	60	5	NA	29	NA	4	NA	15	9	NA	4	27	12
	70	5	NA	NA	NA	29	NA	NA	11	NA	9	31	8
	80	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	11	NA	6	NA	NA
Ti	10	32	57	4	27	<LOD	24	32	55	23	21	58	13
	20	31	33	17	44	27	21	12	50	23	<LOD	32	14
	30	51	24	38	142	55	29	65	28	4	46	34	13
	40	29	18	56	NA	37	33	14	61	24	60	19	14
	50	47	NA	41	NA	18	45	20	61	25	38	43	23
	60	30	NA	34	NA	15	NA	13	50	NA	34	56	34
	70	36	NA	NA	NA	43	NA	NA	72	NA	63	20	67
	80	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	71	NA	39	NA	NA
V	10	12	19	6	6	<LOD	38	24	18	34	7	19	6
	20	12	14	18	26	6	29	5	13	45	<LOD	14	16
	30	16	13	23	32	10	27	13	7	8	23	13	8
	40	10	8	23	NA	21	42	9	15	37	13	14	15
	50	12	NA	17	NA	17	56	7	15	31	14	10	12

Table 5.10 (continuation) Pseudototal metal concentrations ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) in soil core samples determined by MAE-ICP-MS. (RSD between 0.5% and 10% for major elements and minor elements, N.A: sample not available; < LOD: below limit of detection; *distance to reference point (S3)). / **5.6 Taula (jarraipena)** MAE-ICP-MS bidez determinatutako lur-zutabeetako metalen kontzentrazio sasi-totalen balioak. (RSD % 0,5 eta % 10 bitartean elementu nagusientzat eta urrirentzat, N.A: ez dago laginik; < LOD: detekzio-mugatik behera; *erreferentzia punturako distantzia (S3)).

	60	8	NA	25	NA	6	NA	13	18	NA	8	10	21
	70	7	NA	NA	NA	20	NA	NA	21	NA	16	14	13
	80	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	21	NA	20	NA	NA
Zn	10	7796	2923	55633	48319	101554	104349	3593	11813	24835	47692	7461	14951
	20	10790	32645	26574	54909	68396	61016	1655	6071	66628	3339	4370	50901
	30	4367	482	15389	60254	8704	28883	5867	1264	16154	2123	852	22474
	40	1972	206	9484	NA	18878	14700	68393	518	8727	777	394	21859
	50	2304	NA	3035	NA	34489	39196	216	194	29347	462	584	13052
	60	648	NA	31491	NA	1598	NA	673	130	NA	185	519	5896
	70	219	NA	NA	NA	5428	NA	NA	48	NA	144	289	66
	80	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	137	NA	<LOD	NA	NA

Table 5.11 Total metal concentrations ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) in the more representative soil core samples determined by alkaline fusion-ICP-MS (RSD < 10%, N.A: sample not available; < LOD: below limit of detection; *distance to reference point (S3)). / **5.11 Taula** Fusio alkalinoaren eta ICP-MS bidez kalkulaturako lur-zutabe adierazgarrien metalen gutzizko kontzentrazioak ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) (RSD < % 10, N.A: ez dago laginik; < LOD: detekzio-mugatik behera; *erreferentziazko punturako distantzia (S3)).

<i>Alkaline Fusion-ICP-MS</i>						
Metal concentrat. ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) Metal kontzen. ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Distance in depth (m) Distantzia sakoneran (m)	S1(45 m)	S2 (10 m)	S3 (Mineral washing area, 0 m*) / S3 (Mineralen garbiketa-gunea, 0 m*)	S4 (Mineral washing area, 15 m*) / S4 (Mineralen garbiketa-gunea, 15 m*)	S5 (Landfill, 65 m) S5 (Zabortegia, 65 m)
Al	10	6178	10950	10117	12866	18243
	20	8627	12112	8220	11691	23620
	30	10319	8889	12903	12372	13837
	40	7975	7082	15638	NA	11993
	50	8580	NA	11227	NA	9678
	60	5411	NA	11604	NA	18574
	70	NA	NA	NA	NA	14650
Ti	10	1859	1521	1583	1173	1777
	20	2135	2887	1376	1274	2025
	30	2650	2598	2004	1335	2331
	40	2061	2451	2884	NA	2183
	50	2730	NA	2220	NA	1172
	60	2221	NA	2332	NA	2932
	70	NA	NA	NA	NA	2481
Mn	10	94	226	198	303	507
	20	126	147	0	278	893
	30	86	76	170	335	106
	40	79	70	159	NA	135
	50	75	NA	108	NA	224
	60	64	NA	113	NA	110

Table 5.11 (continuation) Total metal concentrations ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) in the more representative soil core samples determined by alkaline fusion-ICP-MS (RSD < 10%, N.A.: sample not available; < LOD: below limit of detection; *distance to reference point (S3)). / **5.11 Taula (jarraipena)** Fusio alkalinoaren eta ICP-MS bidez kalkulaturako lur-zutabe adierazgarrien metalen guztizko kontzentrazioak ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) (RSD < % 10, N.A.: ez dago laginik; < LOD: detekzio-mugatik behera; *erreferentziako punturako distantzia (S3)).

	70	NA	NA	NA	NA	115
Fe	10	18902	16831	19870	9745	31704
	20	11133	6241	19918	7741	35385
	30	12478	4120	23887	7437	15384
	40	12832	3451	NA	6030	12394
	50	3606	NA	6787	NA	16651
	60	2013	NA	76148	NA	10950
	70	NA	NA	NA	NA	11131
Zn	10	58585	36720	61878	8192	110420
	20	27294	34320	65066	10379	71350
	30	13071	837	78184	4175	10222
	40	8510	353	NA*	3981	35555
	50	2563	NA	3623	NA	36205
	60	584	NA	31995	NA	1642
	70	NA	NA	NA	NA	5245
Pb	10	80915	62433	21842	14110	40718
	20	43819	17942	27536	12729	16065
	30	10649	592	51076	4380	2533
	40	8972	96	NA	377	35368
	50	5201	NA	9079	NA	22079
	60	2664	NA	18268	NA	12643
	70	NA	NA	NA	NA	14461

The overall results show that metal concentrations in topsoil decreased downhill as the distance to the entrance of the mine increases except at S5. This exception will be further discussed (see Figure 5.10). This decrease in metal concentrations with the distance (65 m in a straight line from the main entrance of the mine to downhill) may be, among other reasons (i.e., leaching in depth through the karstic system), the result of a minor impact of the leaching of the pollutants from the tailing to the soil or the adsorption of metals to mineral clays or organic matter of the topsoil.

In the regular metal concentration trend that seems to occur when analysing the topsoil, an irregular increase of metal concentration has been detected for the most plentiful metals (mainly Zn and Pb) at S3 and S5 (located at 65 m, far from the entrance of the mine). This phenomenon can be explained because of the input of these metals from the weathering of waste tailings piled in these areas: a mineral washing area (located close to S3) and a landfill zone (which corresponds to S5) (see Figure 5.10). Moreover, according to Chopin and Alloway⁶⁰, trace elements in soils with high total concentrations are proportionally less mobile than in soils with low concentrations so that they tend to remain in the non-altered parent matrix strongly bounded to clays (the mobility of the most hazardous metals through the soil column will be discussed in section 5.3.2). The obtained metal distribution patterns in the studied mine topsoil match with those found in the analyses done³⁹ during the characterization of these potentially

Emaitza orokorrek erakusten zutenaren arabera, metalen kontzentrazioak murrizten zihoazen meategiaren sarrerarekiko distantzia handitu ahala maldan behera joanez gero (S5ean izan ezik. Salbuespen honi buruz gehiago hitz egingo da geroago) (ikus 5.10 Irudia). Metalen kontzentrazioak urruntasunarekin erakusten duen gutxitze hori (65 m lerro zuzenean meategiaren sarrera nagusitik eta maldan behera), azal zezaketen arrazoietakoz batzuk izan zitezkeen sistema karstikoaren bidez sakonean lixibiatzea, gangetatik lixibiatutako kutsatzaileek lurlean inpaktu txikiagoa izatea, lurreko buztinei edo gainazaleko lurretako material organikoei adsorbatzea, besteak beste.

Metalen kontzentrazioak urruntasunarekin erakutsitako gutxitze joera horretan, ugariak diren metalen (batez ere Zn eta Pb) kontzentrazio handiak erakusten zituzten salbuespenak aipatzea dago. Joera apurtzen zuten hauen adierazle izan ziren S3 eta S5 (meategiaren sarreratik 65m-ra kokatua) laginak. Fenomeno horren azalpena, eremu horietan pilatutako hondakin-bilketetatik eratorritako metalen sarrera iturria izan zitekeen: batetik, mineralak garbitzeko eremu bat egon izana (S3tik gertu) eta, bestetik, mineral-zabortege baten presentzia egoteak (S5 eremuari dagokiona) (ikus 5.10 Irudia). Gainera, Chopin eta Allowayren arabera⁶⁰, guztizko kontzentrazio handiak dituzten lurzoruetako traza-elementuak kontzentrazio txikiak dituzten lurzoruetan baino higigarriagoak dira proportzioan, eta, beraz, aldatu gabeko matrizean jarraitzen joera dute, presente dauden buztinei lotuta (metal arriskutsuenen mugikortasuna aztertuko da 5.3.2 atalean). Aztertutako meatze lurretan lortutako metalezko

polluted mine soils.

The index of geoaccumulation (I_{geo})², introduced by Müller⁶¹, can be used to assess the real metal pollution in these soils. According to the I_{geo} values, the topsoils from closer to further distance from the main entrance of the mine are very seriously polluted with Pb and Zn ($3 < I_{geo} < 4$), moderately polluted with Cd ($1 < I_{geo} < 3$) and uncontaminated with Cu and Cr ($0 < I_{geo} < 1$). Consequently, the degree of contamination from strong to weak in the analysed soil samples was S5 (landfill) > S3 (mineral washing area) > S4 (close to the mineral washing area) ≈ S2 (mine entrance) > S1 (45 m downhill). This metal contamination classification is in good agreement with the previously discussed values (highest metal concentration values found close to landfill area near to the mineral washing area) and shows the importance of having control over the studied area to prevent a higher contamination of the surroundings environmental compartments.

Analysing the results under an environmental point of view, the unusually elevated metal concentrations together with the significant geoaccumulation indexes pose a severe risk for the

banaketa-ereduak bat datoz kutsatuta egon daitezkeen meategietako lurzoruen karakterizazioan egindako analisisetan aurkitutakoekin³⁹.

Lurzoru horietan dagoen benetako kutsadura metalikoa ebaluatzeko Mulerrek⁵⁶ proposatutako geometatze-indizea (I_{geo})² erabili daiteke. I_{geo} balioen arabera, meatze sarreratik hasita urruntzen joanik lurrak: Pb-ez eta Zn-ez oso larriki kutsatuta daude ($3 < I_{geo} < 4$), Cd-z arinki kutsatuta ($1 < I_{geo} < 3$) eta Cu-z zein Cr-ez ez kutsatuta ($0 < I_{geo} < 1$). Ondorioz, aztertutako lurzorulaginetan kutsadura handienetik eta ahulenerako sailkapena eginez gero, segida honakoa litzateke: S5 (mineral- zabortegia) > S3 (mineralak garbitzeko eremua) > S4 (mineralak garbitzeko eremutik gertuko zonaldea) ≈ S2 (meategiaren sarrera) > S1 (45 m maldan behera). Metal-kutsaduraren sailkapen hori aurrez aztertutako balioekin bat etortzeaz gain (metalen kontzentrazio-balio handienak zabortegitik gertu aurkitu ziren, mineralak garbitzeko eremutik gertu), agerian uzten zuten aztertutako eremuaren gaineko kontrola izatea garrantzitsua zela, behintzat, inguruko ingurumen-konpartimentuak gehiago ez kutsatzea prebenitzeko.

Emaitzak ingurumen-ikuspegitik aztertuta, batetik metalen kontzentrazio oso altuak eta bestetik geometatze-indize garrantzitsuak aintzat izanik, inguruko ingurumenentzat arrisku larria

² **Index of geoaccumulation (I_{geo})** - is expressed as follows $I_{geo} = \log C_M / 1.5 * B_M$, where C_M is measured concentration of examined metal M in the soils and B_M is the geochemical background concentration of the metal M . The geochemical background concentration values were taken from IHOBE database (Pb: $22 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, Zn: $65 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, Cd: $0.2 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, Cu: $14 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, Cr: $30 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$). The factor 1.5 is applied because of the possible variations in the background values due to lithological variations. The Müller I_{geo} is divided in seven grades ranging from unpolluted to very seriously polluted. / ² **Geometatze-indizea (I_{geo})** - honela adierazten da: $I_{geo} = \log C_M / 1.5 \cdot B_M$, non C_M lurrean aztertutako M metalaren kontzentrazioa den. Hondo geokimikoaren kontzentrazio-balioak IHOBEren datu-basetik hartu ziren (Pb: $22 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, Zn: $65 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, Cd: $0.2 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, Cu: $14 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, Cr: $30 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$). 1.5 faktorea aldaketa litologikoen ondorioz hondoko balioetan gerta daitezkeen aldaketengatik aplikatzen da. Müller-ek proposatutako I_{geo} -a zazpi mailatan banatzen da, kutsatugabeetatik eta oso kutsatuetara sailkatuak

surrounding environments. Considering that the pseudototal concentrations may be a clue for the identification of the highest potential hazard that could occur (for instance, in long term exposures), a comparison of the total metal concentration and pseudototal metal concentration of soil cores was done.

The analysis of variance (ANOVA) of metal concentrations in soils confirmed that the fusion-ICP-MS data match up with those of MAE-ICP-MS (determination of total vs pseudototal concentrations) for almost all the potentially hazardous elements (i.e., Zn and Pb, p -level > 0.1) except for S2. Thus, it can be concluded that the effect caused by the mobilization of these metals in extreme acidic conditions could be alarming. In fact, once having deduced that the investigated local ARD is the direct cause of the acidic conditions, the mobilization of several risky metals can be considered as worrying. Numerically, it can be said that under extreme acid conditions, a fraction close to the 90% of the total metal concentration (with ranges in 10-100 mg·g⁻¹ for Zn and 10-75 mg·g⁻¹ for Pb) may be mobilized. Furthermore, owing to the astonishing metal contents still present in topsoil over sixty years since the mine closure, the evaluation of the current state of the metal migration in depth was also considered to be highly desirable. The mobilization pattern shown in the soil cores are like those of the superficial layer, but with concentration ranges of 5 to 40 µg·g⁻¹ and 1 to 3 µg·g⁻¹ for Zn and Pb, respectively. Summarizing, although leaching in depth also occurs, the superficial mobilization seems to be more relevant, which can be explained by different soil core

suposatzen zutela ondoriozta zitekeen. Kontuan hartuta kontzentrazio sasi-totalak egon zitekeen arrisku potentzial handiena identifikatzeko azterna izan zitezkeela (adibidez, epe luzeko esposizioetan), lurzoru-zutabeen guztizko kontzentrazio metalikoaren eta kontzentrazio metaliko sasi-totalen konparaketak egin ziren.

Lurzoruetako metalen kontzentrazioen bariantzaren analisiak (ANOVA) baieztatu zuenez, fusioaren datuak bat zetozen MAE-ICP-Mseko analisisekin (guztizko kontzentrazioak vs kontzentrazio sasi-totalak zehaztea) behintzat arriskutsuak izan zitezkeen ia elementu guztientzat (hau da, p -maila > 0,1 Zn-arentzat eta Pb-arentzat), S2 punturako izan ezik. Honela, ondoriozta zitekeen metal hauek muturreko baldintza azido gogorretan mugitzeak eragiten duen efektua kezagarria izan zitekeela. Izan ere, ikertutako ADA baldintza azidoen kausa zuzena zela ondorioztatu ondoren, kezagarritzat jo zitekeen zenbait metal arriskutsu mobilizatzea. Zenbakiz, esan daiteke muturreko baldintza azidoetan metalezko kontzentrazio osoaren % 90etik hurbil dagoen frakzio bat mobiliza daitekeela (10-100 mg·g⁻¹ bitartekoa Zn-arentzat eta 10-75 mg·g⁻¹ bitartekoa Pb-arentzat). Gainera, meategia itxi zutenetik mende erdi baino gehiago igaro ondoren, oraindik ere gainazaleko lurretan zeuden metalezko edukiak harrigarriak zirela eta, oso desiragarritzat jo zen sakoneko migrazio metalikoaren egungo egoeraren ebaluazioa egitea. Lur-zutabeetan erakusten zen mobilizazio-eredua gainazaleko geruzaren antzekoa zen, baina 5 eta 40 µg·g⁻¹ arteko kontzentrazio-mailekin eta 1 eta 3 µg·g⁻¹ bitartekoarekin, Zn-arentzat eta Pb-arentzat, hurrenez hurren. Laburtuz, sakonean lixibiatuak gertatzen baziren ere, badirudi azaleko

characteristics (i.e., clay content, organic matter) or even by the analysis of the landscape (which indicates a continuous leaching from the tailing to the topsoil).

mobilizazioa garrantzitsuagoa zela, eta hori lur-zutabearen ezaugarri desberdinekin azal zitezkeen (kasurako, buztinezko edukia, materia organikoa), edo baita paisaiaren analisiarekin ere (hondakinetatik eta lurrerako etengabeko lixibiazioa zegoela adierazten zuen).

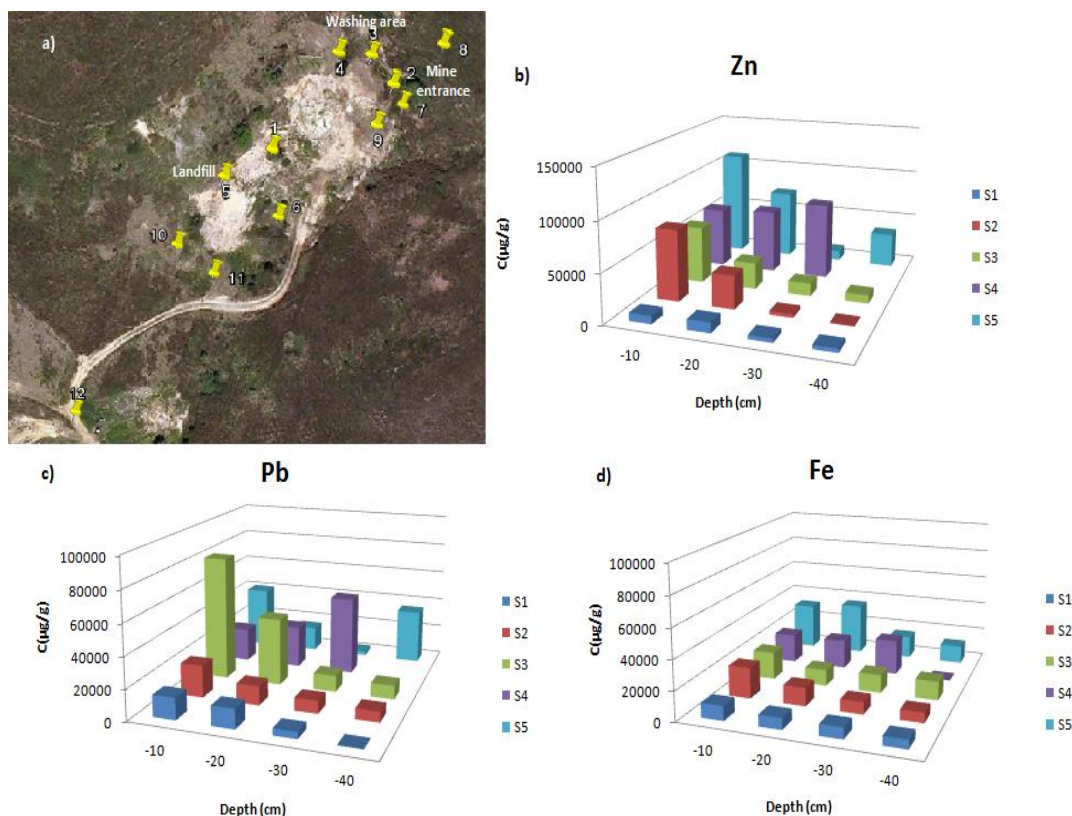


Figure 5.9 Metal concentration ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) patterns in soil core samples collected from the entrance of the mine (0 m) to downhill (65 m) (a). The most representative metal concentration patterns are shown: (b) Zn, (c) Pb and (d) Fe. // **5.9 Irudia** Meatzearen sarreratik (0 m) eta maldan behera (65 m) bitarteko 5 lur-zutabetan neurtutako metalen kontzentrazioen ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) ereduak (a). Laginketa puntuen kokapenak. Metal esanguratsuenen kontzentrazio ereduak: (b) Zn, (c) Pb eta (d) Fe.

5.3.6. Mobility of metals through the soil.

Neither the total nor the pseudototal amount of metals in soils are conclusively indicative of their environmental risks. Laboratory tests which aim to achieve more realistic information of the actual metal mobility through the soil system are the so-called leaching tests (i.e., equilibrium leaching test and column leaching test). As several soil characteristics (soil pH, organic matter content, percentage of clay minerals and/or the presence of oxy/hydroxides) can affect metal

5.3.6. Lurrean zeharreko metalen mugikortasuna.

Lurzoruetako metalen guztizko edo kopuru sasi-totala ez da ingurumen-arriskuen adierazle garbia. Laborategiko proben artean, lixibiazio probak (adibidez, oreka eta zutabeko lixibiazio probak) dira lur-sistemaren bidez benetako mugikortasun metalikoari buruzko informazio errealagoa lortu nahi dutenak. Lurraren hainbat ezaugarrik (lurzoruaren pH-a, materia organikoaren edukia, buztinezko mineralen ehunekoa eta/edo oxi/hidroxidoen presentzia)

adsorption-mobility phenomena, these tests do not only consider the nature of leaching reagent but also the soil nature itself.

a) Equilibrium leaching test.

These experiments were done using artificial rainwater (pH = 3.3) trying to simulate the real metal partitioning that actually occurs in the soil-pore water interfaces. The behaviour of the main representative metals (i.e., Zn, Pb, Cd and Fe) under these real conditions is plotted in Figure 5.10 as 3D diagrams built using the Grapher 9 program (Grapher 9.3.777, Golden software, Colorado, USA). These 3D diagrams allow an easy interpretation of the metal content present in the equilibrium leached water and therefore, the mobilization profiles in surface and in depth.

According to the results, whereas the extreme acidic conditions would promote highest metal mobility through the soil column, when more realistic or natural weathering conditions were simulated using artificial rainwater, the metal mobilization was not so outstanding. Moreover, if the soil fraction shows a high adsorption capacity, trace elements are not likely to be neither very mobile nor easily mobilized downwards, out from the soil system to groundwater, etc. Thus, although a constant metal input occurs in the metal weathering areas (landfill and mineral washing area) which highly contaminates the topsoil, the mobilized fraction, compared to the acid leaching extraction, is much lower.

In general, the deeper the soil layer, the lower the metal concentration in the soil water, as it

metal-adsortzioaren eta mugikortasunaren fenomenoetan eragina izan dezaketenez, proba horiek errektibo lixibiatzailearen izaera ez ezik, lurzorua izaera bera ere hartzen dute kontuan.

a) Oreka-lixibiatuen testa.

Esperimentu hauek euri-ur artifiziale erabiliz egin ziren (pH = 3,3), horrela lur poroko interfazeetan benetan gertatzen den benetako banaketa metalikoa simulatu nahian. Metal nagusien (hau da, Zn, Pb, Cd eta Fe) portaera, baldintza erreal hauetan, 5.10 Irudian, Grapher 9 programa (Grapher 9.3.777, Golden software, Colorado, AEB) erabiliz eraikitako 3D diagrama gisa marrazten da. 3D diagrama horiei esker, erraz interpreta daitezke oreka-lixibiatuetatik jasotako uretan zeuden metalezko edukiak, eta, beraz, mobilizazio-profilak ere, gainazalean eta sakonean.

Emaitzen arabera, muturreko baldintza azidoek lur-zutabearen zehar mugikortasun metaliko handiagoa sustatuko zuten bitartean, euri-ur artifizialak erabiliz meteorizazio baldintza errealistagoak edo naturalagoak simulatzen zirenean, metalaren mobilizazioa ez zen horren nabarmena. Gainera, lur-zatikiaz adsortzio-gaitasun handia erakusten bazuen ere, traza-elementuak ez ziren oso mugikorrik izango, ezta bertikalean beherantz erraz mugituko ere, lur-sistematik lurpeko uretara, eta abar. Horrela, nahiz eta metalak/metaloidiak zabortegetatik eta mineralak garbitzeko guneetatik etengabe sartzen egon (eta horrek lurra asko kutsatu), frakzio mobilizatua, lixibiazio azidoaren erazketarekin alderatuta, askoz txikiagoa zela adierazi liteke.

Oro har, zenbat eta sakonagoa izan lurzorugeruza, orduan eta txikiagoa izango da lurzoruko

occurred for the total metal concentration profiles in the soils (see Table 5.9). As an example, the percentage of the water soluble and exchangeable fraction of Zn in the most polluted zone was close to 0.4% in the first centimetres (10 cm) of the oxidized topsoil and only 0.05% in the slightly anoxic subsoil (from 30 to 40 cm in depth).

Other elements as Cd and Ni, show a similar trend but in lower concentration levels (an average of $104 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ and $10 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ for Cd and Ni respectively) than those obtained for Zn (around $17470 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$). The explanations for this behaviour may be found considering, among other, several factors: (i) the lower mobility of these metals at higher pH values (the deeper the higher soil pH value, see Table 5.12) or (ii) more reducing conditions which decrease the solubility of sulphides in subsoil (i.e., metals occur as PbS and ZnS in the studied mine). In the case of Pb, however, the mobility profile along the core is noticeably constant with very low mobilized percentages, close to 0.05%. In contrast to Zn, Pb is not abundant as aqueous species at slightly acidic pH. As indicated in the bibliography⁶², pH values below 4 are often necessary to mobilize high amounts of Pb. Since the studied mine soils shown neutral to slightly acid pH values i.e., between 7-6 which increase with depth up to 8.5 (see Table 5.12) Pb is not expected to be leached out, at least not until the buffer capacity of the soil is consumed.

uretan metalen kontzentrazioa, lurzoruetako metalen guztizko kontzentrazio-profiletan gertatu zen bezala (ikus 5.9 Taula). Adibide gisa, Zn-ren zati disolbagarri eta trukagarriaren ehunekoa aipa daiteke. Lurrazal oxidatuaren lehen zentimetroetan (10 cm), kutsatuen dagoen eremuan, % 0,4 ingurukoa izan zen eta lurpe anoxikoan (30 eta 40 cm arteko sakoneran), aldiz, % 0,05ekoa.

Beste elementu batzuk, Cd eta Ni kasurako, antzeko joera erakusten zuten, baina Zn-rentzat lortutakoak baino ($17470 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ inguru) kontzentrazio maila baxuagoetan (batez besteko kontzentrazioak $104 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ eta $10 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ izan ziren Cd-rentzat eta Ni-rentzat, hurrenez hurren). Jokabide horren azalpenak hainbat faktore kontuan hartuta aurki daitezke, besteak beste: (i) metal horien mugikortasun txikiagoa pH-aren balio handiagoetan (zenbat eta lurzoruaren pH-aren balio handiagoa orduan eta txikiagoa. Ikusi 5.12 Taula) edo (ii) lurpeko sulfuroen disolbagarritasuna murrizten duten baldintza erreduzitzaileagoak (hau erauzitako PbS eta ZnS mineralekin bat letorke). Hala ere, Pb-ren kasuan, mugikortasun-profila nabarmen konstantea da, portzentaje mobilizatu oso baxuekin, % 0,05 ingurukoa. Zn ez bezala, pH leunki azidoetan Pb ez da ugaria espezie urtsu gisa. Bibliografian adierazten den bezala⁶², askotan 4 baino gutxiagoko pH balioak beharrezkoak dira Pb kopuru handiak mobilizatzeko. Aztertutako meatze-lurzoruak neutroetatik leunki azidoetara joaten zirenez (gainazalean pH balioak 7-6 artekoak ziren eta sakoneran 8,5raino handitzen ziren) (ikus 5.12 Taula), ez da espero Pb askatuko denik, ez behintzat lurzoruaren ahalmen-indargetzailea kontsumitu arte.

The mobilization of As deserves an especial discussion because its distribution pattern is contrary to that found for the most labile metals. In fact, while no arsenic was leached from the first core fractions a higher amount of As was detected in the deepest soil samples. Soil pH can be also the key factor to explain this behaviour of As during single leaching extraction at fixed pH (3.30).

As-ren mobilizazioak aparteko eztabaida merezi du, bere banaketa eredu metal labilentzat aurkitutakoaren kontrako delako. Izan ere, lur-zutabeen lixibiazioen lehen frakzioetatik artsenikorik askatzen ez zen bitartean, As kantitate handiagoa antzeman zen lur sakoneneko laginetan. Lurzoruko pH-a ere funtsezko faktorea izan daiteke pH (3,3) finkoko lixibiatuen erauzketa bakarrean As-ren portaera hau azaltzeko.

Table 5.12 Soil pH values of the most representative core sample taking as reference the main entrance. (n.a.-sample not available). / **5.12 Taula** Lur-zutabe ezanguratsuenen pH balioak distantziarako erreferentzia puntua meatzearen sarrera hartutik (n.a.-lagina ez erabigarria).

Distance in depth (cm) / Distantzia sakoneran (cm)	Soil pH / Lurraren pH-a		
	S2 (Mine entrance, 10 m) / S2 (Meatze sarrera, 10 m)	S4 (15 m)	S6 (60 m)
10	7.02	6.05	7.81
20	7.91	6.61	8.31
30	7.89	6.97	8.43
40	n.a	7.08	8.48
50	n.a	n.a	8.42

In most cases, arsenate adsorption on iron oxides and clays is maximal at low pH and decreases with increasing pH, above pH 7 for iron oxides and pH 5 for clays. On the other hand, As can be released by the dissolution of mineral phases, while desorption reactions are more likely at alkaline pH⁶³. Arsenic occurs as an anion (see Chapter 3) in soil, consequently higher pH values promote the leaching of As and explain the increased release of As in depth (i.e. at higher soil pH values, see Table 5.12). This phenomenon can explain why the As was not detected in the mobilized fraction of the topsoil whereas As concentration up to 19 ng·g⁻¹ were found in the water in equilibrium with soil fractions corresponding to a soil cores of 50 cm in depth (the 3D representation was not possible because its concentration in the superficial layer was below limit of detection < 2 ng·g⁻¹).

Kasu gehienetan, arseniatoa burdinaren oxidoetarako eta buztinetarako duen adsortzio joera maximoa da pH baxuetan eta gutxitzen doa pH-aren hazkundearekin (pH 7aren gainetik burdin oxidoentzat eta pH 5aren gainetik buztinentzat). Bestalde, As fase mineralen disoluzioaren bidez aska daitekeenez, desortzio erreakzioak gertagarriagoak dira pH alkalinoetan⁶³. Arsenikoa lurzoruan anioi gisa agertzen da (ikus 3. Kapitulu), eta, ondorioz, pH-aren balio handiagoek As lixibiatzeak sustatzen dute, horrela As sakonean askatzearen zergatia azalduz (hau da, lurzoruaren pH-balio handiagoetan. Ikus 5.12 Taula). Fenomeno hauek azal diezagukete zergatik ez zen As detektatu lur gaineko frakzio mobilizatuan, eta uretan 19 ng·g⁻¹ bitarteko kontzentrazioak jaso 50 cm-ko sakonerako lur-zutabeetako lurrekin burututako oreka testetan (3Dko irudikapena ezinezkoa izan zen, azaleko geruzak zuen

Trace elements extracted by water are relatively labile and may be potentially bioavailable, but owing to the low mobilization percentages obtained under these leaching conditions their toxic risk is expected to be relatively lower than those obtained under extreme acidic conditions. Nevertheless, the metal concentrations in the leached water (at $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ level) predict higher mobilization hazard of the most mobile metals such as Cd, Ni, and above all, Zn between all the studied metals. It is logical to think that these phenomena may be even more emphasized in the most polluted mine areas as occurred in the main entrance of the mine (S2) and in the landfill area (S5) (see 3D diagram, Figure 5.10). On the other hand, although S1, located at 45 m, does not exhibit the highest metallic content it showed the highest metal mobilization. This fact can be explained by the soil characteristics (i.e., organic matter content and clay minerals) or even due to more severe meteorization processes which transform the mineral to more mobilizable forms (i.e., carbonates). Moreover, since both mentioned hot spots are exposed to environmental weathering agents (i.e., rainwater, snow, wind, etc.) and to ARD the contamination risk can be even higher causing a potential hazard to the surrounding environmental compartments.

kontzentrazioa detekzio-mugaren azpitik zegoelako, $< 2 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$).

Urak erauzitako traza-mailako elementuak nahiko labilak ziren eta bioerabilgarriak izan bazitezkeen ere, lixibiazio-baldintza horietan lortutako mobilizazio-portzentaje baxuen ondorioz, arrisku toxikoa muturreko baldintza azidoei lortutakoa baino txikiagoa izatea espero zen. Hala eta guztiz ere, lixibiatutako uretako metalen kontzentrazioek ($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ mailan), aztertutako metal guztien artean, Cd, Ni eta batez ere Zn bezalako metal mugikorrenak mobilizatzeko arrisku handiagoa iragartzen zuten. Logikoa zen pentsatzea fenomeno horiek are nabarmenagoak izan zitezkeela meatze-eremu kutsatuetan, meategiaren sarrera nagusian (S2) eta mineral-zabortegian (S5) gertatu bezala (ikus 5.10 Irudiko 3D diagramak). Beste alde batetik, nahiz eta S1ak (45 metrora kokatua), metalen kontzentrazioarik altuena erakusten ez bazuen ere, bai adierazten zuela mobilizazio handiena. Hau lurraren ezaugarriengatik azal zitekeen (materia organikoaren eta buztinezko mineralen edukiagatik) edo baita minerala higigarriago bihurtzen zituzten meteorizazio-prozesu gogorragoengatik ere (karbonatoak). Gainera, aipatutako bi gune bero horiek ingurumen-agente higatzaileen (euri-uren, elurraren, haizearen eta abarren) eta ADAren arriskupean zeudenez, kutsadura-arriskua are handiagoa izan zitekeen, inguruko ingurumen-konpartimentuentzat arrisku potentzial nabarmena eraginez.

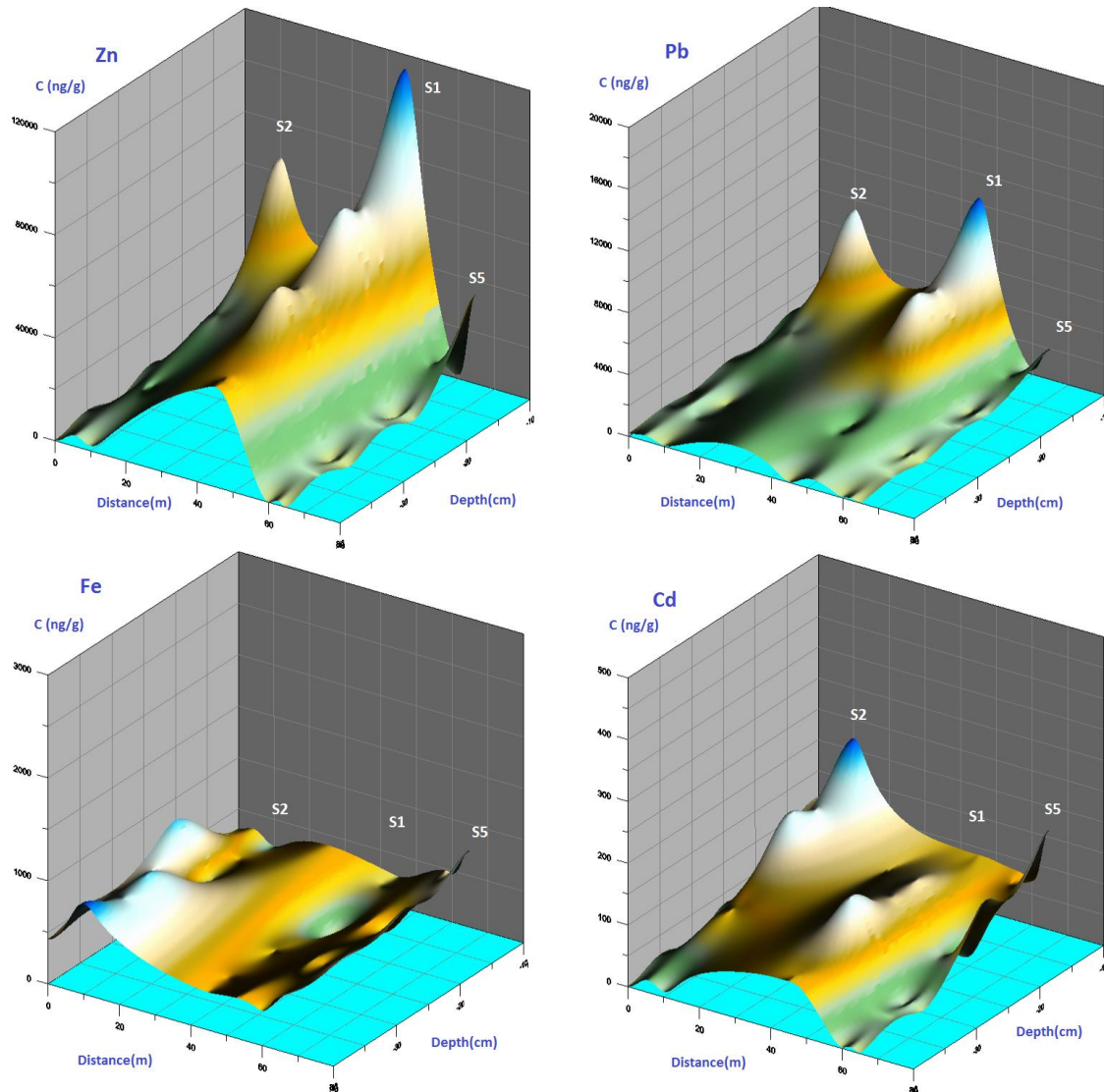
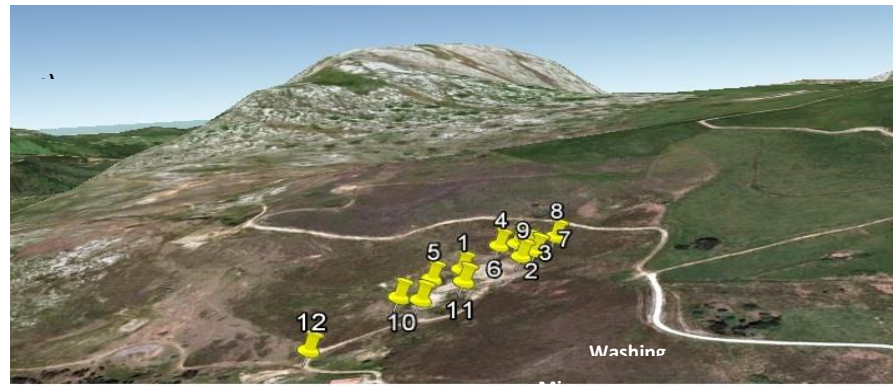


Figure 5.10 Metal concentration ($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$) mobilized from in the soils cores collected from the main entrance of the mine to downhill in the water after equilibrium leaching tests (a). The most representative soil profiles are shown for the cases of: (b) Zn, (c) Pb, (d) Fe and (e) Cd. / **5.10** Irudia Oreka-lixibiazio testetako uretan lortutako metalen kontzentrazioa ($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$). Aztertutako lurak meatzearen sarreratik eta maldan beherakoak dira. (a). Lur eredu esanguratsuenak kasu hauetarako adierazten dira: (b) Zn, (c) Pb, (d) Fe eta (e) Cd.

b) Column leaching test.

The time dependence release behaviour of the previously mentioned metals as well as the influence of the soil nature characteristics in metal mobilization were also studied by means of column leaching tests. To this purpose the soil columns were firstly saturated with artificial rainwater before passing through the column other 100 ml of the same leaching agent. In a first approximation two different metal elution profiles were found depending on the target analyte as is shown in Figure 5.11 for Zn and Pb, respectively.

As reflected by its low elution profile in Figure 5.11, Pb is one of the slightest labile metals in soils. At mildly acid to neutral pH values, Pb usually appears more strongly bound to soil constituents like adsorbed to clay minerals, complexed strongly with arseniate (even when the concentration of Ca and Zn are higher) or co-precipitated with iron oxides that make its mobilization difficult⁶⁴. Other elements such as Cr, As, Co or Ag, which also present the tendency of being strongly adsorbed to soil constituents, show similar elution profiles. For all of them at least 100 ml of water are required to pass through the soil column (simulated conditions in micro-scale) to mobilize no more than 100 ng·g⁻¹ of metal. It is widely known that trace metals may be associated through complexation or bioaccumulation processes with a variety of organic material (principally humic and fulvic acids)⁶⁵. However, organic substances exhibit a high degree of selectivity for metal ions being the binding strength for Pb and Cu onto organic matter higher than that for Zn and Ni²¹. This fact can also explain the lower elution profile of Pb compared to that obtained for other elements such as Zn because of

b) Zutabeko lixibiazio-testa.

Lixibiazio-proba hauen bidez aipatutako metalen askapen denboraren portaera aztertu zen, bai eta lurzorua berezko ezaugarriek metal-mobilizazioan duten eragina ere. Horretarako, lurzoru-zutabeak euri-ur artifizialez asebetu ziren, agente lixibiatzaile beraren beste 100 ml zutabeaz zehar pasarazi aurretik. Lehen hurbilketa batean, bi profil metaliko aurkitu ziren interesekoak ziren analitoetan. Hala adierazten da 5.11 Irudiko Zn-aren eta Pb-aren grafiketan.

5.11 Irudiko eluzio-profil baxuak adierazten duen bezala, lurreko metalen artean Pb zen labiltasun txikienetako bat zuen analitoa. pH-aren balio neutroen eta azidotasun leunekoen arteko balioetan, Pb, normalean, lurreko osagaiei indar handiagoz lotuta agertzen da, buztinezko mineralen itsatsita, irmoki artseniatoekin konplexuak eratuz (Ca eta Zn kontzentrazioak handiagoak direnean ere) edo bere mobilizazioa zailtzen duten burdin oxidoekin ko-precipitatuta agertuz⁶⁴. Cr, As, Co edo Ag bezalako beste elementu batzuek ere, lurzoruko osagaiei biziki adsorbatuak izateko joera dutenek, antzeko eluzio-profilak erakusten zituzten. Horientzat guztientzat lur-zutabetik (mikroeskalan simulatutako baldintzetan) gutxienez 100 ml ur igaroarazi behar izan ziren, edozein kasutan 100 ng·g⁻¹ besterik ez mobilizatzeko. Gauza jakina da traza-metalak konplexutasun edo biometatze prozesuen bidez materia organikoaren bariatate batekin lotu daitezkeela (nagusiki azido humikoekin eta fulbikoekin)⁶⁵. Hala ere, substantzia organikoek ioi metalikoentzako selektibitate maila handia erakusten dute. Materia organikoan Pb-ren eta Cu-ren lotura indarra Zn-rena eta Ni-rena²¹ baino

metallic pollutants associated with oxidizable phases are assumed to remain in the soil for longer periods of time.

handiagoa delarik. Datu horrek azal zezaketen, halaber, Pb-ren eluzio-profil txikiagoaren zergatia (Zn bezalako beste elementu batzuetarako lortutakoarekin alderatuta), fase oxidagarriei lotutako kutsatzaile metalikoak lurzoruan denbora luzeagoan egoten zirenen suposatzeak.

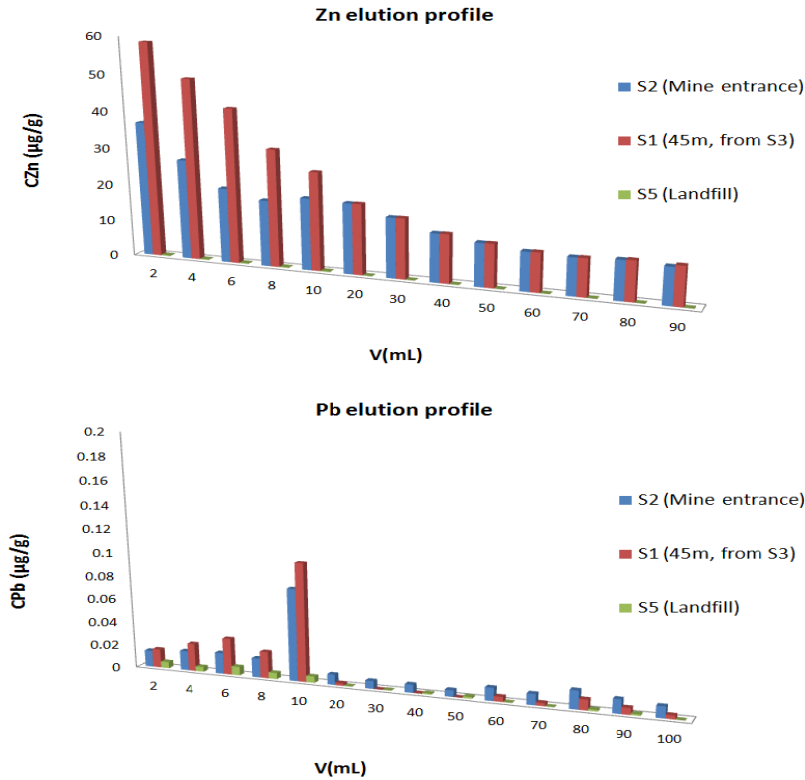


Figure 5.11 Elution profiles for (a) Zn and (b) Pb in three different soil cores obtained by column leaching tests with artificial rainwater. / 5.11 Irudia Euri-ur artifizialarekin hiru lur-zutabeetan aplikaturiko zutabe lixibiazio-testen eluzio-profilak. Kasuak (a) Zn eta (b) Pb.

Contrary to the elution profile shown by Pb, other elements such as Zn, Cu, Cd or Ni display an initially rapid release followed by a slower but substantial release in the final stage of the experiment. In fact, 40 ml were enough to mobilize all leachable Zn before reaching the equilibrium for any soil sampling point whereas a higher amount of leaching agent was required to observe any change in the Pb elution profile (simulated conditions in micro-scale). This pattern is typical for the more labile metals (i.e., Zn, Cd, Ni) in two possible situations. On the one hand, those soils which previously have been desorbed upon

Pb-k erakusten duen eluzio-profilaren aurka, Zn, Cu, Cd edo Ni bezalako beste elementu batzuek hasiera batean askapen azkar bat erakusten zuten. Ondoren, esperimentuaren azken fasean, erauzketa erritmoa mantsoago bazen ere esanguratsua izaten zen. Izan ere, lurzorua edozein laginketa-puntutarako orekara iritsi aurretik 40 ml ur nahikoa izan ziren Zn erauzgarri guztia mobilizatzeko. Pb-ren eluzio-profilean edozein aldaketa behatzeko, aldiz, agente lixibiatzaile gehiago behar zen (baldintzak mikroeskalan simulatuak). Metal labileagoentzat (Zn, Cd, Ni) eredu hau ohikoa da bi egoera

acidification and, on the other hand, as indicative of the dissolution of poorly stable phases (i.e., these metals are expected to be bound to carbonates).

Together with the above-mentioned aspects, kinetic considerations must also be considered to explain the different elution patterns. In fact, the huge differences in the released amounts of Zn and Pb, reflects the differences they present in the kinetics of metal desorption/dissolution processes⁶⁶. Thus, the more labile metals are released from the column more rapidly than other elements that are highly adsorbed to soil constituents.

5.4 CONCLUSIONS.

The present study, focused on contaminated mine soils from the polymetallic (mainly sphalerite, ZnS, and galena, PbS) mining area of the valley of Karrantza, showed how detailed metal concentration and mobilization studies can properly explain the current state of the polluted topsoils and deeper soils. Such approach constitutes a key contribution for a correct interpretation of chemical data on highly polluted soil systems.

Despite presenting a high metal load at all the sampling points, spatial representations make possible to determine a clear focus of it on points of relevance in mining activity: the mine entrance and the washing area where impurities were removed before the transportation to treatment plants.

The analysis of the quality of the soils, point the same trend, showing values of VIE-B and VIE-C in the points closest to the laundromat and mouth of

posiblelan. Batetik, lehen azidotzearen gainean desortzio-prozesuak jaso dituzten lurrak, eta, bestetik, egonkortasun maila baxuko faseen disolbatzearen adierazle direnak (adibidez, metal horiek karbonatoei lotuta egotea espero da).

Aurretiaz aipatutako alderdiez gain, eluzio-eredu desberdinak azaltzeko gogoeta zinetikoak ere egin beharra dago. Izan ere, Zn-ren eta Pb-ren kasuetan erauzitako kantitateetan dauden alde izugarriek metalen desortzio/disoluzio prozesuetako zinetikan dituzten aldeak islatzen dituzte⁶⁶. Horrela, lurzoruko osagaiei oso itsatsita dauden beste elementu batzuekin alderatuz, metal labilenak bizkorrago erauzten ziren zutabetik.

5.4 ONDORIOAK.

Karrantzako Haraneko meatze-eremu polimetalikoko (batez ere esfalerita, ZnS, eta galena, PbS) lurzoru kutsatuetan zentratutako azterlan honek agerian utzi zuen metalaren kontzentrazioari eta mobilizazioari buruzko azterlanek behar bezala azal dezaketela kutsatutako (gainazaleko zein sakonagoko) lurzoruen egungo egoera. Ikuspegi hori funtsezko ekarpena da lurzoru-sistema oso kutsatuei buruzko datu kimikoak zuzen interpretatzeko.

Laginketa-puntu guztietan karga metaliko handia izan arren, irudikapen espazialek meatze-jarduerarako garrantzitsuak diren puntuetan foku argia ezartzea ahalbidetzen dute: meategietako sarrera eta garbitokia, non araztegitara eraman aurretik ezpurutasunak ezabatzen saiatzen ziren.

Lurzoruen kalitatearen analisiak joera bera adierazten du, garbitokitik eta meatze-ahotik hurbilen dauden tokietan VIE-B eta VIE-C balioak

the mine. These values, which far exceed even the VIE-C for most of the heavy metals analysed, indicate the need to take corrective measures that will probably have to be applied from different fields, perhaps favouring the realization of a multidisciplinary work.

The analysis of total and pseudototal metal concentrations of soil core samples was carried out by alkaline fusion-ICP-MS and by MAE-ICP-MS, respectively. The results showed that the soil core samples from the studied mine soils exhibited very high concentrations of Pb and Zn. Considering the metal concentrations and using the index of geo-accumulation values as an indicator, two sampling points of the studied area represent a serious potential environmental risk to the surrounding ecosystems. In fact, it was concluded that these mine zones (the areas close to the mineral washing zone and the landfill area) remain very seriously polluted with Pb and Zn and moderately polluted with Cd, presenting a worrying contamination problem even though the mine activity ceased more than half a century ago.

However, the real environmental concern is not the total concentration itself, but the metal mobilized fraction. The leaching tests performed with artificial rainwater both in equilibrium and in column showed that the most exchangeable, labile, and available elements for possible contamination of the surrounding ecosystem in all soil samples and even for plant uptake in areas with vegetation are mainly Zn, Cd and Cu. On the other hand, elements such as Pb or As are mostly associated with oxy/hydroxides and clay minerals are more stable and less labile than the previous ones. Anyway, owing to the low mobilization

erakutsiz. Balio horiek, aztertutako metal astun gehienek VIE-Ca ere aise gainditzen dutenak, neurri zuzentzaileak hartu behar argia adierazten dute. Ziur asko alor desberdinetatik aplikatu beharko direnak, agian diziplina anitzeko lan bat egitea erraztuz.

Lur-zutabeen guztizko kontzentrazioak zein kontzentrazio sasi-totalak fusio alkalinoa eta ICP-MS bidez eta MAE-ICP-MS bidez aztertu ziren, hurrenez hurren. Emaitzek aztertutako meatzeko lur-zutabeetako laginek Pb eta Zn kontzentrazio oso handiak zituztela erakutsi zuten. Metalezko kontzentrazioak kontuan hartuta eta geometaketa-balioen indizea adierazle gisa erabiliz, aztertutako eremuko bi laginketa-puntu ingurumen-arrisku potentzial larria adierazten dute inguruko ekosistementzat. Izan ere, ondorioztatu zen meatze-eremu horiek (mineralak garbitzeko gunearen eta mineral-zabortegearen inguruko eremuak), jarduera bukatu eta mende erdi baino gehiagoren ondoren, kutsadura arazo kezagarria dutela. Kasurako, Pb-ez eta Zn-ez oso larriki kutsatuta jarraitzen dutela eta Cd-z arinki kutsatuta daudela ikusi da.

Hala ere, ingurumenaren benetako kezka ez da kontzentrazio osoa bera, baizik eta metalezko zati mobilizatua. Euri-ur artifizialekin orekan zein zutabeen egindako lixibiazio-analisiak erakutsi zuten inguruko ekosistema kutsa dezaketen (eta landareek xurgatu ere) elementurik trukagarrienak, labilenak eta eskuragarrienak Zn, Cd eta Cu direla batez ere. Bestalde, Pb edo As bezalako elementuak batez ere oxi/hidroxidoekin eta buztinezko mineralekin lotzen dira, ez dira hain labilak eta aurrekoak baino egonkorragoak dira ikertutako sisteman. Nolanahi ere, lixibiazio-baldintza horietan (euri-ur artifiziala)

percentages obtained under these leaching conditions (artificial rainwater) their toxic risk is expected to be relatively lower than those obtained under extreme acidic conditions.

Given the results of anthropogenic impact on the mine soils, further continuous studies on the heavy metal concentrations and the remediation of the soils are an unavoidable necessity. We can conclude that although the mine ceased activity some decades ago, the chronic pollution of the area remains in the whole system, i.e., soil, groundwater, run off, etc. Therefore, the application of ecological and/or environmental remediation protocols is crucial before making any plans for a future use of this area.

lortutako mobilizazio-portzentaje baxuen ondorioz, arrisku toxikoa muturreko baldintza azidoetan lortutakoa baino txikiagoa izatea espero da.

Meategietako inpaktu antropogenikoaren emaitzak ikusita, metal astunen kontzentrazioei eta lurzoruen erremediazioari buruzko azterketa gehiago egitea ezinbestekoa suertatzen da. Ondoriozta daiteke meategiak duela hamarkada batzuk jarduera eten bazuen ere, eremuaren kutsadura kronikoak sistema osoan jarraitzen duela, hau da, lurzoruan, lurpeko uretan, euriek eratzten dituzten gainazaleko isurietan, eta abar. Horregatik guztiagatik, etorkizun batean hala emango balitz, eremu hori etorkizunean erabiltzeko planak egin aurretik ekologia- eta/edo ingurumen-zuzenketarako protokoloak aplikatzea funtsezkoa da.

REFERENCES. / ERREFERENTZIAK.

- (1) Machender, G.; Dhakate, R.; Prasanna, L.; Govil, P. K. *Environ. Earth Sci.* 2011, 63(5), 945-953.
- (2) Martin-Crespo, T.; Gomez-Ortiz, D.; Martinez-Pagan, P.; De Ignacio-San Jose, C.; Martin-Velazquez, S.; Lillo, J.; Faz, A. *J. Geochem. Explorat.* 2012, 6-16.
- (3) Ferri, R.; Donna, F.; Smith, D. R.; Guazetti, S.; Zacco, A.; Rizzo, L.; Bontempi, E.; Zimmerman, N. J.; Lucchini, R. G. *J. Environ. Protect.* 2012, 3, 374-385.
- (4) Baeckstroem, M.; Karlsson, S.; Allard, B. *Environ. Monit. Assess.* 2004, 90 (1-3), 135-160.
- (5) Xu, H. M.; Cao, J.J.; Ho, K. F.; Ding, H.; Han, Y.M.; Wang, G. H.; Chow, J. C.; Watson, J. G.; Khol, S. D.; Qiang, J.; Li, W. T. *Atmos. Environ.* 2012, 46, 217-224.
- (6) El-Barasi, Y. M.; Ahmaida, N. A.; Barrani, M. W.; El-Amrouni, A. O.; Omran, A. *Annals Fac. Engin. Hunedoara.* 2010, 8, 97-102.
- (7) Swati, N.; Srivastava, R. C. *Environ. Pollut. Contr. J.* 2012, 15, 58-61.
- (8) Li, J.; Lu, Y.; Yin, W.; Gan, H.; Zhang, C.; Deng, X.; Lian, J. *Environ. Monit. Assess.* 2009, 153(1-4), 365-375.
- (9) Rashed, M. N. *J. Hazard. Mat.* 2010, 178, 739-746.
- (10) Wuana, R. A.; Okieimen, F. E. *Heavy metals in contaminated soils: a review of sources, chemistry, risks and best available strategies for remediation.* Ed. B. Montuelle y A.D. Steinman. International Scholarly Research Network Ecology. El Cairo, Egypt. 2011, 213 pp.
- (11) United States Environmental Protection Agency. *Technical resources document (extraction and beneficiation of ores and minerals). Lead-Zinc.* Ed. US-EPA, USA. 1994, 1, 632 pp.
- (12) Vick, S. G. *Stability aspects of long-term closure for sulfide tailings-Seminar on safe tailings dam constructions.* Gallivare, Swedish Mining Association, Natur Vards Verket, European Commission. 2001, 68-79.
- (13) Levy, D. B.; Barbarick, K. A.; Siemer, E. G.; Sommers, L. E. *J. Environ. Qual.* 1992, 21, 185-195.
- (14) Gzik, A.; Kuehling, M.; Schneider, I.; Tsochner, B. *J. Soil. Sedim.* 2003, 3, 29-34.
- (15) Li, M. S.; Luo, Y. P.; Su, Z. Y. *Environ. Pollut.* 2007, 147, 168-175.
- (16) Kanugo, S. B. *J. Environ. Qual.* 2000, 29, 175-188.
- (17) Sauve, S.; Hendershot, W.; Allen, H. E. *Environ. Sc. Technol.* 2000, 34, 1125-1131.
- (18) Dijkstra, J. J.; Meeussen, J. C. L.; Comans, R. N. J. *Environ. Sci. Technol.* 2004, 38, 4390-4395.
- (19) Dybowska, A.; Farago, M.; Valsami-Jones, E.; Thornton, I. *Chem. Speciat. Bioavail.* 2005, 17, 147-160.
- (20) Rao, C. R. M.; Sahuquillo, A.; Lopez Sanchez, J.F. *Wat., Air Soil Pollut.* 2008, 189, 291-333.
- (21) Filgueiras, A. V.; Lavilla, I.; Vendicho, C. *J. Environ. Monit.* 2002, 4, 823-857.
- (22) Tessier, A.; Campbell, P. G. C.; Bisson, M. *Analyt. Chem.* 1979, 51, 844-851.
- (23) Cukrowaska, E. M.; Tutu, H. *Mine Wat. Environ.* 2008, 367-370.
- (24) Ye, Y.; Yang, Z.; Dang, X.; Liu, Z. *Advanc. Mater. Res.* 2012, 450-456.
- (25) Ye, Y.; Yang, Z.; Dang, X.; Liu, Z. *Pt. 2, Future Material Research and Industry Application.* Ed. Trans Tech Publications Ltd. Switzerland. 2013, 1024 pp.
- (26) Marín, A.; López-Gonzalvez, A.; Barbas, C. *Analyt. Chim. Act.* 2001, 442(2), 305-318.
- (27) Abu-Samra; J.S.; Morris; S.; Koirtiyohann, R. *Analyt. Chem.* 1975, 47 1462-1475.
- (28) United States Environmental Protection Agency. SW-846 *EPA Method 3052, Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices,* in: Test Methods for Evaluating Solid Waste, 3rd Ed., 3rd Update, US-EPA, Washington DC, USA. 1995.
- (29) United States Environmental Protection Agency. SW-846 *EPA Method 3050B, Acid digestion of sediments, sludges and soils,* in: Test Methods for Evaluating Solid Waste, 3rd Edition, 3rd Update, US Environmental Protection Agency, Washington DC, USA. 1995.
- (30) United States Environmental Protection Agency. SW-846 *EPA Method 3051, Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils and oils,* in: Test. Methods for Evaluating Solid Waste, 3rd Edition, 3rd Update, US Environmental Protection Agency, Washington DC, 1995.
- (31) ASTM 5258-92, *Standard practice for acid extraction of elements from sediments using closed vessel microwave heating.* The American Society for Testing and Materials, Philadelphia. USA. 1992.
- (32) Sacmaci, S. ; Kartal, S. *Microchim. Act.* 2010, 170(1-2), 75-82.

- (33) Bettinelli, M. ; Baffi, C.; Beone, G. M.; Spezia, S. *Atom. Spectrosc.* 2000, 21(2), 50-59.
- (34) Kot, A.; Namiesnik, J. *Trend. Analyt.Chemist.* 2000, 19, 69-79.
- (35) Bacardit, M.; Camarero, L. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2010, 17, 1606-1621.
- (36) Lal, R.; Sharma, N. D. *Ind. J. Pure Appl. Phys.* 2002, 40(12), 914-916.
- (37) Alsmadi, B. M.; Fox, P. *Physicochem. Engin. Aspec.* 2001, 194(1-3), 249-261.
- (38) Ge, L.; Lai, W.; Lin, Y. *X-Ray Spectrom.* 2005, 34, 28-34.
- (39) Saratxaga, A. *Carranza estudio histórico-artístico*. Ed. Flash Composition, Bibao. 1998. 672 pp.
- (40) Garbisu, C.; Becerril, J. M.; Epelde, L.; Alkorta, I. *Ecosist.* 2007, 16, 45-50.
- (41) Guía de Minerales del País Vasco. Ed. Servicio central de publicaciones del gobierno vasco. Departamento de Economía, Planificación y Medio Ambiente. 1991. 187 pp.
- (42) Goienaga, N. ; Carrero, J. A.; Olivares, M.; Fernandez, L. A.; Madariaga, J. M.. *Non-destructive analytical methodologies for the characterization of rocks and minerals: challenges for environmental samples*. GeoRaman Conference, Sydney. 2010. 78-90.
- (43) Goienaga, N.; Arrieta, N.; Carrero, J. A.; Olivares, M.; Sarmiento, A.; Martínez-Arkarazo, I.; Fernández, L. A.; Madariaga, J. M. *Spectrochim. Act. A.* 2011, 80, 66-74.
- (44) Domènech, X.; Peral, J. *Química ambiental de sistemas terrestres*. Ed. Reverté, España. 2006. 339 pp.
- (45) Marín, A.; Alonso-Mastiren, J. I.; Andrades, M.; Pizarro, C. *Edaf.* 2000, 7, 351-357.
- (46) Kiekens, L. *Comm. Eur. Communit.* 1984, 126-134.
- (47) Grattan, S. R.; Grieve, C. M *Sci. Hortic.* 1999, 78, 127-157.
- (48) Razo, I.; Carrizales, L.; Castro, J.; Díaz-Barriga, F.; Monroy, M. *Wat. Air Soil Pollut.* 2004, 152, 129-152.
- (49) Carrero, J. A. *Contaminacion de metales en suelos afectados por tráfico*. Master Thesis Ed. Euskal Herriko Unibertsitatea, UPV/EHU, España. 2007.
- (50) Cappuyns, V.; Swennen, R. *Wat. Air Soil Pollut.* 2008, 191, 95-111.
- (51) Quevauviller, P. H.; Ebdon, L.; Harrison, R. M.; Wang, Y. *Analyst.* 1998, 123, 971-976.
- (52) Feret, F. R.; Hamouche, H.; Boissonneault, Y. *Advan.X-ray Analys.* 2003, 46, 381-387.
- (53) Hewitt, A. D. *Screening for metals by X-ray fluorescence spectrometry using a single calibration standard. Report (CRREL-SR-94-20; Order No. AD-A286425)*. 1994. 16 pp.
- (54) IHOBE. Investigación de la contaminación del suelo. Valores indicativos de evaluación (VIE-A, VIE-B, VIE-C). Ed. Gobierno Vasco, Euskadi, España. 1994, 272 pp.
- (55) Leng, Y. *Materials Characterization: Introduction to microscopic and spectroscopic methods*. Ed. Willey. 2013. 93 pp.
- (56) Xu, Q. S.; Liang, Y. Z.; Du, Y. P. *J. Chemomet.* 2004, 18(2), 112-120.
- (57) Olivares, M.; Etxebarria, N.; Arana, G.; Castro, K.; Murelaga, X; Berreteaga, A. *X-Ray Spectrom.* 2008, 37, 293-297.
- (58) Chopin, E. I. B.; Alloway, B. J. *Wat., Air Soil Pollut.* 2007, 182, 245-261.
- (59) Cabreraa, F. ; Arizab, J.; Madejóna, P.; Madejóna, E.; Murilloa, J. M. *Sci. Tot. Environ.* 2008, 390, 311-322.
- (60) Fernández-Caliani, C.; Barba-Brioso, C.; González, I.; Galán, E. *Wat. Air Soil Pollut.* 2009, 200, 211-226.
- (61) Liao, G. L.; Liao, D. X.; Li, Q. M. *Transact. Nonfer.s Met. Soc. China.* 2008, 18, 207-211.
- (62) Rogan, N.; Dolenc, T.; Serafimovski, T.; Tasev, G.; Dolenc, M. *Environ. Earth Sci.* 2010, 61, 899-907.
- (63) Chopin, E. I. B.; Alloway, B.J. *Sci. Tot. Environ.* 2007, 373, 488-500.
- (64) Muller, G. *Geojour.* 1969, 2, 108-118.
- (65) Hofmann, T.; Schuwirth, N. *J. Soil. Sedim.* 2008, 8, 433-441.
- (66) Beesley, L.; Moreno-Jimenez, E.; Clemente, R.; Lepp, N.; Dickinson, N. *Environ. Pollut.* 2010, 158, 155-160.

Chapter 6 / 6. Kapituluua

HYDROLOGY: ROCK DRAINAGE. /

HIDROLOGIA: HARRI DRAINATZEA.

"Imagination is more important than knowledge. Knowledge is limited. Imagination encircles the world."

Albert Einstein (1879-1955).

6.1 INTRODUCTION.

The accumulation and migration of metals and metalloids as well as their impacts are becoming a serious environmental and health concern. Soil often acts as a major sink for micro-organic pollutants and metals released into the environment through natural sources (i.e., volcanic emissions, undersea smokers)¹, or anthropogenic emissions (mining and other industrial activities, etc.)^{2,3}. Metals constitute an ill-defined group of chemical hazardous materials highly persistent in soil⁴, with residence times in the order of thousands of years. Such soils constitute a secondary reservoir for further emissions to air and/or to water systems. The disturbance and acceleration of the naturally occurring geochemical cycles of such compounds by human activities facilitate an increase on their concentrations⁵, which can pose severe risk to human health and the ecosystem by direct contact with contaminated soil, intrusion in the food chain or drinking of contaminated groundwater, among others⁶⁻⁸. The disposal of mine wastes often produces a higher environmental damage than the mining itself due to the fact that the untreated and uncontrolled waste materials are potential risks to the surrounding environment^{9,10}.

The mobility of metals is one of the most crucial factors to evaluate both the short- and long-term environmental impacts on mining areas. Among other human activities, abandoned mine-wastes may cause the most important environmental damage related to the mobility of the trace

6.1 SARRERA.

Metalen eta metaloideen metaketa eta migrazioa, baita haien inpaktuak ere, ingurumen-eta osasun--kezka larria bihurtzen ari dira. Lurzoruak iturri naturalen bidez (adibidez, igorpen bolkanikoak, itsaspeko emari hidrotermalak)¹ edo isuri antropogenikoen bidez (meatzaritza eta beste industria-jarduera batzuk, kasurako)^{2,3} ingurumenera askatutako kutsatzaile mikroorganikoentzako eta metalentzako biltegi nagusi gisa jokatzen du. Metalak materia kimiko arriskutsuen multzo zehaztugabea eratzeaz gain, lurzoruan oso iraunkorrak izan ohi dira eta bertan ehundaka urteko biziraupena izan dezakete⁴. Lur horiek, atmosferara eta/edo ur-sistemetara isurtze gehiago egiteko gaitasuna izan dezaketen bigarren mailako gordailu bat dira. Giza jarduerak konposatu horietan berez sortzen diren ziklo geokimikoak nahasteak eta azeleratzeak haien kontzentrazioak handitzea errazten du⁵, eta horrek arrisku larria ekar dezake gizakien osasunerako eta ekosistemarako, kutsatutako lurzoruekin kontaktu zuzena izateagatik, elikatze-katean sartzeagatik edo kutsatutako lurpeko urak edateagatik, besteak beste⁶⁻⁸. Meategietako hondakinak deuseztatzeak meatzaritzak berak baino ingurumen-kalte handiagoa eragiten du, tratatu gabeko eta kontrolatu gabeko hondakin-materialak ingurumenerako arriskutsuak izan daitezkeelako.⁹⁻¹⁰.

Meatze-eremuetako ingurumen-inpaktuak ebaluatzeko, bai epe laburrera bai luzera, metalen mugikortasuna faktore erabakigarrienetako bat da. Beste giza jarduera batzuen artean, bertan behera utzitako meatze-hondakinek, drainatze azidoaren eraketaren ondorioz, aztarna-elementuen

elements owing to the formation of acid drainage^{11,12}. Described as the largest environmental problem facing mining industry, it is commonly referred to as Acid Rock Drainage (ARD) or Acid Mine Drainage (AMD). Although this process may occur naturally^{13,14} it is more often the result of the exposure of mineral deposits originated by mining activities to the meteoric waters¹⁵. Acid drainage may be generated from mine waste rock or tailings (ARD)¹⁶ or mine structures, such as pits and underground workings (AMD)¹². Additionally, acid generation can occur rapidly, or it may take years to appear and reach its full potential¹⁵.

As far as mining waste minerals are often present as sulphides, the release of metals from waste deposits is the result of the oxidation of these sulphides (i.e., pyrite (FeS_2), arsenopyrite (AsFeS); chalcopyrite (CuFeS_2), sphalerite (ZnS), and galena (PbS) in the presence of atmospheric oxygen (O_2) and ozone (O_3), and sufficient water producing sulphate (SO_4^{2-}) and acidity (H^+)¹⁶⁻¹⁸.

The interaction between the acid produced during sulphate oxidation processes and the acid consumed during dissolution of buffering minerals (i.e., carbonates, alumina-silicates) determines the pH in the drainage which turns in the varying mobility of metals¹⁹. However, while acid may be neutralized by the receiving water or by contact with neutralizing minerals (i.e., calcite (CaCO_3), dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), some dissolved metals

mugikortasunarekin lotutako ingurumen-kalte garrantzitsuenak eragin ditzakete^{11,12}. Meatze-industriak pairatzen duen ingurumen-arazo handiena bezala deskribatuta, arroken drainatze azidoa (ADA. Ingelesezt *Acid Rock Drainage*, ARD bezala ezaguna) edo meatzeen drainatze azidoa (MDA. Ingelesezt *Acid Mine Drainage*, AMD) esaten zaio. Nahiz eta prozesu hori modu naturalean gerta daitekeen^{13,14}, maizago gertatzen da meatze-jarduerek metaketa mineralak ur meteorologikoetara (euri-ur, elur-ur) eramatearen ondorioz¹⁵. Drainatze azidoa meategietako arroka edo hondakin-pilaketetatik (ADA) edo meategietako egituretatik, hala nola hobietatik eta lurpeko lanetatik (MDA) sor daiteke¹². Gainera, izan liteke, azidoen sorrera azkar gertatzea, edo aldiz, urteak behar izatea agertzeko eta bere potentzial osoa lortzeko¹⁵.

Meatze-hondakinetako mineralak maiz sulfuro gisa agertzen diren heinean, metalak hondakin-biltegietatik askatzea sulfuro horien oxidazioaren emaitza da. Horrela, pirita (FeS_2), arsenopirita (AsFeS), kalkopirita (CuFeS_2), esfalerita (ZnS) eta galena (PbS) bezalako sulfuroak oxigeno (O_2) eta ozono (O_3) atmosferikoarekin eta sulfatoa (SO_4^{2-}) zein azidotasuna (H^+) sortzen duen ur-emari nahikoarekin aurkitzean¹⁶⁻¹⁸ eman litezkeen prozesuak dira.

Sulfatoaren oxidazio prozesuetan sortutako azidoaren eta azido kontsumitzaile diren zenbait mineralen (karbonatoak, aluminio-silikatoak) disoluzio indargetzaileen arteko elkarreraginak drainatzeen pH-a determinatzen duenez, metalen mugikortasun aldakorra dakar¹⁹. Azidoa ur hartzailearekin edo mineral neutralizatzaileekin kontaktuan jarrita (adibidez, kaltzita (CaCO_3), dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), neutralizatu badaiteke

may remain in solution, changing the effluent character^{20,21}. This will result in the so-called Neutral Rock Drainage (NRD), which is mainly characterized by the presence of relevant amounts of dissolved metals at near neutral pH values²².

Dissolved metals in Rock Drainage (RD) may include, among other metals and metalloids, As, Cd, Pb, and Zn^{6,23}. The release of elevated concentrations of these elements derived from RD to the soil, surface water and groundwater deteriorates the surrounding water quality²⁴ and may cause several impacts such as acidification, bioaccumulation of metals, migration of metals to the surrounding environments, and unstable ecosystems²⁵⁻²⁷.

Several studies and publications address acid drainage as well as its prediction and remediation processes^{28,29}. Unfortunately, most prediction methods require the application of several reagents that increase pollution (the original samples plus the residues derived from the methods employed)^{28,29}. However, this methodology is now changing as an increased emphasis is given to environmental health, in view of its increasingly recognized role in maintaining a sustainable development. This has given rise to a growing number of techniques specially tailored for biogeochemical investigations. To attain more environmentally friendly procedures, non-invasive methods, or at least methods avoiding the chemical treatment of the samples are desirable. It is also convenient to obtain as much as possible information from the analytical results directly from the samples. In recent years important developments have taken place in spectroscopic

ere, disolbatutako metal batzuk disolbatuta gera daitezke, efluentearen izaera aldatuz^{20,21}. Horren ondorioz, arroka drainatze neutroa (ADN; ingelesezko *Neutral Rock Drainage, NRD*) deritzona sortuko da. Horren ezaugarri nagusia pH balio neutroetatik hurbileko neurrietan disolbatutako metalen kantitateak esanguratsuak direla da²².

Arroka drainatzean (AD; ingelesezko *Rock Drainage, RD*) disolbatutako metalak, besteak beste, As, Cd, Pb eta Zn bezalako metalak izan daitezke^{6,23}. ADtik lurzorura, lurrazaleko uretara eta lurpeko uretara deribatutako elementu horien kontzentrazio altuak askatzeak inguruko uren kalitatea hondatzen du²⁴, eta hainbat inpaktu eragin ditzake. Hala nola: azidotzea, metalen biometaketa, metalak inguruko inguruneetara migratzea eta ekosistema ezegonkortzea²⁵⁻²⁷.

Hainbat azterlanek eta argitalpenek drainatze azidoa aztertzen dute, baita haren iragarpen- eta erremediazio-prozesuak ere^{28,29}. Zoritxarrez, iragarpen metodo gehienak lagin kutsatuen kopurua handitzen duten hainbat erreaktibo aplikatuz egin ohi dira (jatorrizko laginak eta erabilitako metodoetatik eratorritakoak)^{28,29}. Hala ere, metodologia hori aldatzen ari da orain, ingurumen-osasuna gero eta gehiago nabarmentzen den heinean, gero eta eginkizun gehiago egiten direlako garapen iraunkorra mantentzeko asmoz. Horrek guztiak ikerketa biogeokimikoetara bereziki egokitutako gero eta teknika gehiago ekarri ditu. Ingurumena gehiago errespetatzen duten prozedurak lortzeko, gomendagarriak dira metodo ez-inbaditzaileak, edo, gutxienez, laginen tratamendu kimikoa saihesten dituzten metodoak. Komeni da, halaber, laginetatik zuzenean ahalik eta informazio analitiko gehien lortzea. Azken urteotan, garapen

techniques, which make them useful and powerful alternatives to other traditional analytical methods, since they are often non-destructive and can provide very rapid analysis without tedious sample pre-treatment³⁰⁻³².

Most analysis of the mineralogy of sulphidic mine-waste dumps have been performed in samples collected from the surface or in the topsoil (upper 10 cm of soil) located in the runoff or close to the mining activities^{33,34}. However, gangues and other mining wastes are often used as filler materials in forest trails, contributing to a spreading of the RD through a series of secondary RD. The research presented in this work tried to define how far the movable pollutants present at those trails can migrate upon exposure to air and in presence of water by means of spectroscopic techniques. The characterization of these secondary RD was conducted in *a priori* not directly affected places in the surroundings of the mine. On the one hand, detection of hotspots by means of *in situ* analyses was done by Raman spectroscopy and Energy Dispersive X-ray Fluorescence (μ -ED-XRF) for the molecular and elemental characterization, respectively. On the other hand, lab analyses of topsoil of those hotspots were performed by the simultaneous Structural and Chemical Analyzer (SCA), a newly developed analytical technique that allowed the simultaneous application of Raman spectroscopy and the Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive X-ray analysis (SEM-EDS). Waters analyses were conducted by ion chromatography and Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer (ICP-MS).

garrantzitsuak eman dira teknika espektroskopikoetan, eta, horiei esker, beste metodo analitiko tradizional batzuen alternatiba baliagarria eta indartsua bihurtzen ari dira. Izan ere, hauek askotan ez dira suntsitzaileak eta analisi oso azkarrak eman ditzakete, laginaren aurretiko tratamendu neketsurik gabe³⁰⁻³².

Meatze-hondakin sulfurikoen isurketen mineralogiaren analisi gehienak gainazalean edo lehen zentimetroetan (lurzoruaren goiko lehen 10 cm-etan) jasotako laginetan egin dira, jariatze-uren edo meatze-jardueretatik gertu^{33,34}. Hala ere, gangak eta beste meatze-hondakin batzuk basoetako bidexketan betelanelarako material gisa erabili ohi dira batzuetan, eta horrek AD bigarren mailako AD batzuen bidez hedatzen laguntzen du. Lan honetan aurkeztutako ikerketa-bide horietan dauden kutsatzaile higigarriek uraren eraginez dituzten migrazioak teknika espektroskopikoen bidez zehazten saiatu da. Bigarren mailako AD horien karakterizazioa meatzaritzako jardueratik distantzia ezberdinetara zeuden, *a priori* erauzketa lanen ondorioz zuzenki kaltetu gabeko lekuetan. Alde batetik, *in situ* analisisien bidez, puntu beroak (hotspot) detektatzeko Raman espektroskopia eta energia dispertsiboko X izpien fluoreszentzia-espektrometroa (ingelesezko *Energy Dispersive X-ray Fluorescence, ED-XRF*) erabili ziren hurrenez hurren, karakterizazio molekularra eta elementala egiteko. Beste alde batetik, intereseko zonalde horietako lurrak laborategian aztertu ziren analizatzaile estrukturalak eta kimikoak (ingelesezko *Structural and Chemical Analyser, SCA*) konbinatzen dituen Raman espektroskopiaren eta X izpien energia-dispertsiboaren espektroskopiari akoplaturiko ekorketa bidezko

mikroskopia elektronikoarekin (ingelesezko *Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive X-ray analysis, SEM-EDS*), hurrenez hurren, datu molekularrak eta elementalak jasotzeko. Jasotako gainazaleko urak, aldiz, ioi kromatografiaz eta induktiboki akoplaturiko plasma iturridun masa- espektrometroz (ingelesezko *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer, ICP-MS*) aztertu ziren.

6.2 EXPERIMENTAL PROCEDURE.

To define the presence and extension of RD in areas where mining wastes were employed as filling materials, different forest trails located in the surroundings of the abandoned mine³⁵ were studied. To achieve that goal, the sampling areas were chosen according to two criteria: (1) presence of mine wastes in the trails and (2) formation of runoffs in rainy days.

The occurrence of widely distributed mining waste rocks was enough for the election of the trails of interest. After this visual examination, the next step consisted in the identification of possible areas of runoff (i.e., between hills) located far from mine tailing to ensure that the RD potential is due to the weathering of the waste rocks of the trails. Because of the extension of the area and its orography, these results here exposed have been restricted to the analysis of 6 representative runoff zones (located at different distances from the mine) among the 30 areas that were initially considered as potential runoff areas. The orthophoto of Figure 6.1 plots the study area where the observation of the possible presence of mining drainages was focused.

6.2 PROZEDURA ANALITIKOA.

Meataritzako hondakinak betelane tarako material gisa erabiltzen ziren eremuetan ADren presentzia eta hedapena zehaztearren meategia dagoen muinoan dauden baso-bide ezberdinak aztertu ziren³⁵. Helburu hori lortzeko, laginketa-eremuak bi irizpideren arabera aukeratu ziren: (1) bidezidorretan meatzeko hondakinak egotea eta (2) egun euritsuetan eratzen diren gainazaleko-uren presentzia.

Meatze-hondarretako harrien erabilera esanguratsuak egoteak aski ziren intereseko bideak hautatzeko. Azterketa bisualaren hurrengo urratsa honako hau izan zen: meategitik urrun dauden eremuetan gainazaleko-uren eraketak identifikatzea (adib., malda edo erliebe aldaketen artean), ahal den heinean, AD potentzialaren jatorria bidezidorretako harrien meteorizazioa dela ziurtatzen saiatzeko. Eremuaren hedadura eta orografia dela eta, hasieran jariatze-eremu potentzialtzat hartzen ziren 30 eremuen artean, hemen azaldutako emaitza hauek 6 jariatze-eremu adierazgarriren analisira mugatu dira (meategiarekiko distantzia ezberdinetan kokatuak). 6.1 Irudiko ortoargazkiak meatze-drainatzeen balizko presentziaren behaketa biltzen duen azterketa-eremua biltzen

du.



Figure 6.1 The area studied for the detection of potential drainage zones. / **6.1 Irudia** Balizko drainatze-guneak detektatzeko aztertutako eremua.

6.2.1 Analytical strategy.

To carry out the most complete characterization of the runoff areas, special attention was paid on the collection of different environmental matrices. Thus, the strategy followed was (scheme in Figure 6.2):

- 1.- *In situ* molecular and elemental analyses of several stones, chips and soil found at different possible RD areas.
- 2.- Collection of runoff waters, for the in-lab analyses of their soluble ions.
- 3.- Deeper *ex situ* study of the solid phases to try to predict their behaviour as secondary sources of contamination.

6.2.1 Lan analitikoa.

Gainazaleko-uren jariatze-eremuen karakterizazio osoena egiteko asmoz, arreta berezia jarri zen ingurumen-matrizeen bilketan. Horrela, jarraitutako estrategia ondokoa izan zen (6.2 Irudiko eskema):

- 1.-AD posibleetako eremu ezberdinetan aurkitutako hainbat harriren, harrixkaren eta lurzoruren *in situ* analisi molekularra eta elementala.
- 2.- Gainazaleko-uren bilketa disolbatuta dituzten ioiak laborategian aztertzeko.
- 3.- Kutsaduraren bigarren mailako iturri gisa duten portaera aurreikusteko fase solidoen *ex situ* azterketa sakona.

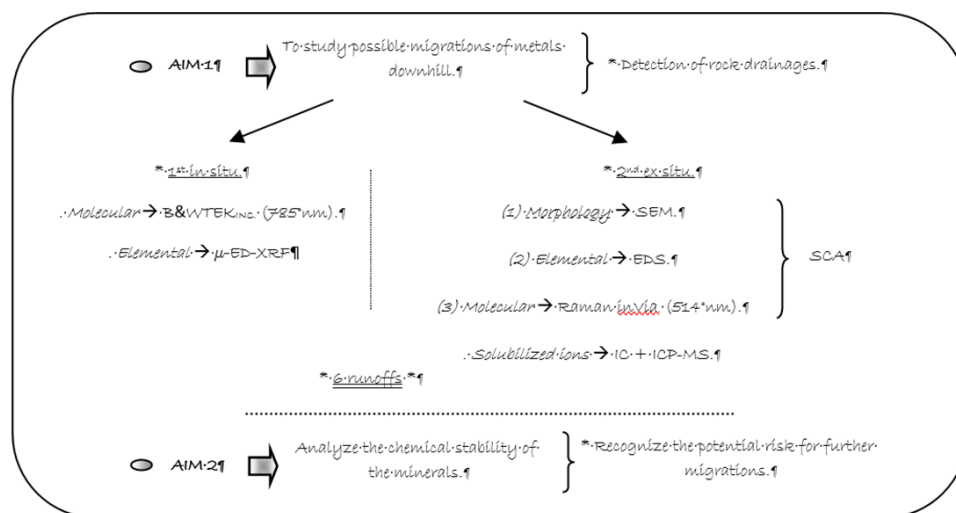


Figure 6.2 Outline of the aims and the analytical procedures. / **6.2 Irudia** Helburuen eta prozedura analitikoaren eskema.

6.2.2 Sampling strategy.

Once the hot spots of RD (runoff areas) were defined, and to obtain more realistic information on the ability that the system have to generate it, the sampling consisted of collecting:

- (i) Waste rocks found along the trails
- (ii) Runoff waters to determine the RD potential.
- (iii) Topsoil located at different distances downhill to define the presence of metallic salts and to thereby define their solubility and potential metal-leaching RD downwards.

The samples were collected using clean sampling materials and stored in suitable sterilized packaging along with their corresponding GPS geolocation.

6.2.3 *In situ* spectroscopic analysis.

To chemically characterize the mining wastes, several stones found at different trails were analysed. In addition, to estimate the degree of affection, some topsoil samples located downhill at different distances were also studied. The on-site molecular and elemental characterizations were performed under the conditions collected in Table 6.1 (deeper technical information in Chapter 3).

6.2.2 Lagin-bilketa.

Behin ADrako puntu arriskutsuak definituta (gainazaleko uren isurketa zonaldeak) eta sistemak fenomenoak eratzeko daukan gaitasuna aztertzeko asmoz, laginketan ondokoak bildu ziren:

- (i) Bidezidorretan zehar aurkitutako hondar-harriak.
- (ii) Lurrazalean eraten diren jariakin urak AD potentziala zehazteko.
- (iii) Meategitik maldan beheara distantzia ezberdinetan kokaturiko gainazaleko lurren azterketa gatz metalikoen presentzia definitzeko eta beraien potentziala maldan beheara joango liritekeen ADk eratzeko.

Laginak biltzeko material garbiak erabili ziren eta ontzi esterilizatu egokietan gorde ziren GPS geolokalizazio datu bakoitzarekin batera.

6.2.3 Analisi espektroskopikoa *in situ*.

Meataritzako hondakinak kimikoki karakterizatzeko, hainbat bidezidorretan aurkitutako harriak aztertu ziren. Gainera, kaltea zenbaterainokoa zen jakiteko, maldan beheara distantzia ezberdinetara zeuden lur gaineko lagin batzuk ere aztertu ziren. *In situ* karakterizazio molekularrak eta elementalak 6.1 Taulan jasotako baldintzetan egin ziren (informazio tekniko sakonagoa 3. Kapituluaren).

Table 6.1 Instrumental parameters used for the *in situ* elemental and molecular characterizations. / **6.1 Taula** Karakterizazio elementalerako eta molekularretarako *in situ* erabilitako parametro-instrumentalak.

Analysis Analisisa	Instrument Tresna	Acquisition conditions Eskuratzeko baldintzak
Elemental characterization / Karakterizazio elementala	X MET5100 μ -ED-XRF analyser / X MET5100 μ -ED-XRF analizatzailea	Voltage / Tentsioa: 45 KV
		Integration times / Integrazio-denborak: 50 s
Molecular characterization / Karakterizazio molekularra	Ultra-Mobile B&WTEK _{INC} Raman μ -spectrometer / B&WTEK _{INC} Raman μ -espektrometro ultra-mugikorra	Laser / Laserra: 785 nm
		Spectral range / Eremu espektrala: 150-2000 cm ⁻¹
		Microprobe magnification / Mikro-zunda handipena: - (no focus)

6.2.4 Ex situ spectroscopic analysis.

The global spectroscopic characterization of the waste rocks and topsoils was done in the lab by SCA (Structural and Chemical Analyzer). Renishaw's SCA combines SEM and Raman spectrometer to obtain at the same point and without sample transfer the morphological (from secondary electron image), elemental (from EDS) and molecular information (from Raman spectroscopy).

To this aim, samples were mounted on clean aluminium stubs with adhesive graphite tape before their observation and analysis under the conditions of the Table 6.2 (additional information in Chapter 3).

6.2.4 Analisi espektroskopikoa ex situ.

Hondakin harrien eta gainazaleko lurren analisi espektroskopiko orokorra analizatzaile estrukturalaren eta kimikoaren (ingelesezko *Structural and Chemical Analyser, SCA*) bidez egin zen laborategian. Renishaw-eko SCA instrumentuak SEM eta Raman espektroskopioa konbinatzen ditu. Horrela, lagina tokiz toki mugitu behar izan gabe intereseko puntu berean informazio morfologikoa (bigarren mailako elektroirudirik jasoa), konposizio elementala (EDStik jasoa) eta informazio molekularra (Raman espektroskopiatik jasoa) bildu ahal izan da.

Helburu horrekin, lagin lehorrak aluminiozko tatxet garbien gainean jarri ziren. Laginek ez zuten hautsezko estaldurarik behar izan eroaletasunerako eta alde bikoitz itsaskorreko grafito zinta erabiltzearekin nahikoa izan zen. Behaketak eta neurketak 6.2 Taulan bildutako baldintzetan egin ziren (informazio gehiago 3. Kapitulan).

Table 6.2 Instrumental parameters used for the characterization of the wastes by SCA. / **6.2 Taula** Hondakinak karakterizatzeko SCAn finkatutako parametro-instrumentalak.

	Analysis Analisia	Instrument Tresna	Acquisition conditions Eskuratze baldintzak
SCA (Structural and Chemical Analyzer) / SCA (Analizatzaile estrukturala eta kimikoa)	<i>Morphological / Morfologikoa</i>	Carl Zeiss EVO®40 SEM	High vacuum / Huts altua
			W hot electron emission / W elektroieroen igorpena
			Acceleration voltage/ Azelerazio-tentsioa: 30 KV
	<i>Elemental / Elementala</i>	Oxford Instrument X-Max EDS / X-Max EDS Oxford Tresna	High vacuum / Huts altua
			W hot electron emission/ W elektroieroen igorpena
			Acceleration voltage/ Azelerazio-tentsioa: 30 KV
			Probe current / Zunda korronea: 180-400 pA
			Work distance/ Lan distantzia: 8.5 mm
	<i>Molecular / Molekularra</i>	Renishaw inVia confocal Raman microscope / Renishaw inVia Raman mikroskopio konfokala	Acquisition time / Eskuratze denbora: 250 s
			Laser / Laserra: 514 nm
Nominal power at the source / Potentzia nominala iturrian: 50 mW			
Maximum power at the sample / Gehienezko potentzia laginean: 20 mW			
Spectral range / Eremu espektrala: 150-2000 cm ⁻¹			
Integration times / Integrazio-denborak: 15 s			
Number of accumulations / Metaketa kopurua: 10			

6.2.5 Characterization of runoff waters.

The filtered runoff waters were analysed by Ion Chromatography (IC) to quantify soluble anions, mainly sulphates. The used equipment was a Dionex ICS 2500 pressured IC coupled to a conductivity detector model ED60 (further information in Chapter 3).

Hazardous elements were also analysed in the collected runoff waters. To this purpose, the samples were analysed by a Perkin Elmer SCIEX 9000 ICP-MS. (more information in Chapter 3).

6.2.6 Study of the chemical stability of the minerals.

The chemical stability of the minerals characterized by Raman spectroscopy was checked by the MEDUSA software and the HYDRA database of equilibrium constants³⁷. The thermodynamic simulations done under the RD conditions measured in each runoff tried to predict both the chemical stability of the solid phases at different pH values and the weathering products that may be formed during the drainage of the waste rocks present in each area.

6.3 RESULTS AND DISCUSSION.

The first approach to the fieldwork was to define the possible presence of RD derived from the forest trails. Assessment of the potential for metal leaching in RD is typically done in three steps: first for individual samples, then for the whole geological strata and finally for mine components¹⁵. However, the analytical procedure here exposed consisted in the field

6.2.5 Lurrazalean eratzen diren jariakin uren karakterizazioa.

Iragazitako gainazaleko urak ioi kromatografiaz (IK; *ingelesez Ion Chromatography, IC*) analizatu ziren disolbatutako anioiak kuantifikatzeko asmoz, sulfatoak bereziki. Erabilitako Dionex ICS 2500 presiozko ioi kromatografoa ED60 eroankortasun-detektagailu bati lotua zegoen (azalpen gehiago 3. Kapitulan).

Ur hauetako elementu arriskutsuen analisisa Perkin Elmer SCIEX 9000 ICP-MSaren bidez egin zen baita (azalpen gehiago 3. Kapitulan).

6.2.6 Mineralen egonkortasun kimikoaren azterketa.

Raman espektroskopiak ezaugarritzen duen mineralen egonkortasun kimikoa MEDUSA softwarearekin eta oreka-konstanteen HYDRA datu-basearekin aztertu ziren³⁷. AD bakoitzeko baldintzapean egindako simulazio termodinamikoak bi helburu bilatzen zituen: fase solidoen egonkortasun kimikoa pH-aren balio desberdinetan aztertu eta eremu bakoitzean dauden harri hondarrak drainatzean sor daitezkeen meteorizazio-produktuak iragartzen saiatu.

6.3 EMAITZAK ETA EZTABAIDA.

Landa-lanerako lehen hurbilketa basoko bidezidorretatik eratorritako ADren presentzia zehaztea izan zen. ADetako metalezko lixibiatuen potentzialaren ebaluazioa hiru mailatan egin ohi da: lehenik, banakako laginetarako, gero geologia-estratu guztietarako eta, azkenik, meatze-osagaietarako¹⁵. Hala ere, hemen azaldutako prozedura analitikoak landa-

characterization by means of direct measurements, followed by the collection and analysis of runoff waters, to finally define in the lab the presence of the RD at micron level by means of SCA in real samples.

6.3.1 *In situ* spectroscopic analysis.

The identification, description and mapping of bedrock and superficial materials that have been affected by mining activities are the first step in most of the prediction programs employed by several governments¹⁵.

To achieve that goal, X-ray fluorescence (XRF) spectroscopy, and specially X-ray mapping, is a well-established and effective technique for elemental analysis and to locate regions of interest. The *in situ* μ -ED-XRF measurements were performed in several areas around the forest trails present in the mining area. Each of the mapped areas covered a surface of approximately 400 meters long by 10 meters wide. Figure 6.3 shows some concentrations obtained at 4 topsoils placed at different distances along one of the runoff zones studied. Attending to these values, the list of risky elements detected in soils can be divided into two main groups: one with major components (Pb, Zn, Fe, and S) found in the range of hundreds of thousands $\mu\text{g/g}$ soil and a secondary cluster formed by Hg, Cd, Cu, and As present in the range of hundred $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. Even if in general these results are very similar to those obtained in the rest of the studied areas, other toxic elements such as Cr, Sb, Ni, or V were sporadically detected in tenths of $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. Although some of them (i.e., oligoelements) are common in non-polluted soils, the elevated concentrations here obtained clearly reveal an anthropic input related to mining activities. For instance, since the

karakterizazioan oinarritu zen zuzeneko neurketen bidez, ondoren jariatze-uren bilketa eta laborategiko analisia eginez. Horrela, lagin errealetan ADren presentzia mikro mailan SCArene bidez definitzen saiatzeko.

6.3.1 Analisi espektroskopikoa *in situ*.

Meatze-jarduerak erasandako arroka amen eta azaleko materialen identifikazioa, deskribapena eta mapa eraketa lehen urratsak dira hainbat gobernuk erabiltzen dituzten iragarpen-programa gehienetan¹⁵.

Helburu hori lortzeko, X izpien fluoreszentzia espektroskopia (XRF), eta bereziki X izpien mapa eraketa, teknika ongi finkatua eta eraginkorra da analisi elementalak egiteko eta intereseko eskualdeak aurkitzeko. *In situ* μ -ED-XRF neurketak meatze-eremuan dauden baso-bidexken inguruko hainbat eremutan egin ziren. Kartografiatutako eremu bakoitza gutxi gorabehera 400 m luze eta 10 m zabal zen. 6.3 Irudian ikertutako zonaldeetako baten gainazaleko lurretan lortutako distantziaren arabera kontzentrazioak biltzen dira. Balio horiek kontuan hartuta, lurzoruetan detektatutako elementu arriskutsuen zerrenda bi multzo nagusitan bana daiteke: bata osagai nagusiekin (Pb, Zn, Fe eta S), ehundaka milaren $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ -ko neurrietan aurkituak, eta Hg, Cd, Cu eta As elementuek eratutako bigarren multzo bat, ehundaka $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ -koekin. Emaiza horiek, oro har, aztertutako gainerako eremuetakoen oso antzekoak badira ere, noizbehinka beste elementu toxiko (adib., Cr, Sb, Ni edo V) batzuk ere detektatu ziren $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ hamarkadatan. Horietako batzuk (oligoelementuak, kasurako) lurzoru ez-kutsatuetan ohikoak diren arren, hemen lortutako kontzentrazio altuek argi eta garbi erakusten dute meatzaritza-jarduerekin lotutako

extracted ores were galena (PbS) and sphalerite (ZnS), it can be concluded that the high amounts of the first two major components are the direct result of the ore removal. The origin of the Fe, however, can also be found in the composition of the soils of the Basque Country (northern Spain), which are characteristically Fe-rich³⁷. The presence of the rest of the elements can be explained for being common impurities of galena (PbS) (i.e., Cd, Cu, Sb, Sn) and sphalerite (ZnS) (i.e., Mn, Hg, Sn), or for being constituents of associated minerals (magnetite ($\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$), chalcopyrite (CuFeS_2), etc.). Thus, these first data could help to define the mine as the origin of the waste rocks that had been employed as filling materials in the studied trails located over 400 m far.

ekarpen antropikoa. Adibidez, erauzitako meak galena (PbS) eta esfalerita (ZnS) zirenez, lehen bi osagai nagusien kantitate handiak minerala erauztearen ondorio zuzena direla ondoriozta daiteke. Burdin kopuruaren jatorriari dagokionez, Euskal Herriko lurren konposizioan aurki liteke. Izan ere, burdinean aberatsak izan ohi diren lurrik izaten dira eta³⁷. Gainerako elementuen presentzia galenaren (PbS) (adibidez, Cd-ren, Cu-ren, Sb-ren, Sn-ren kasua) eta esfaleritaren (ZnS) (esaterako Mn-ren, Hg-ren eta Sn-ren kasuak) ezpurutasun arruntak direlako azal daiteke, edota erauzitako mineralai elkartuta agertu ohi zaizkien mineralen osagaiak direlako (magnetita ($\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$), kalkopirita (CuFeS_2), eta abar) azal liteke. Horregatik guztiagatik, lehen datu horiek meategia 400 metrotik gora dauden bidezidorretan betegarri gisa erabilitako hondar-arroken jatorri gisa definitzen lagun zezaketen. Ez bada guztiz, partzialki behintzat.

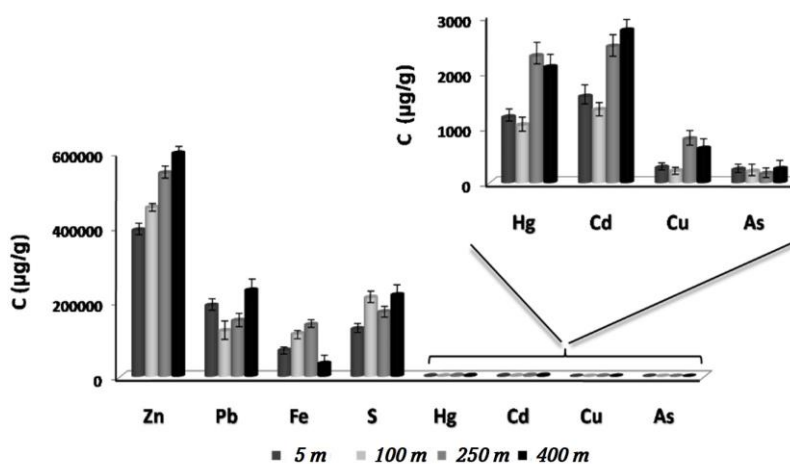


Figure 6.3 Metal concentrations obtained by hand-held ED-XRF in the topsoils of one of the studied runoffs, at different distances (from 0.5 m from the trail to 400 m downhill) and their uncertainties calculated as the mean of three punctual measurements in the same zone. / **6.3 Irudia** Eskuko μ -ED-XRF bidez lurgaineko erauziak eratzten diren lurretan neurtutako metalen kontzentrazioak eta desbideratzeak (3 errepiken neurketetatik lortuak). Analsiak distantzia ezberdinetan buru ziren (bidezidorretik 0,5 m-ra gutxi gorabehera eta 400 m-ra).

Overall, when analysing deeper the concentrations plotted in Figure 6.3, it can be observed that there is an increase with the distance, even if in some cases such rise shows

Oro har, 6.3 Irudian adierazitako kontzentrazioak sakonago aztertzean, distantziarekin gehikuntza bat dagoela ikus daiteke, nahiz eta kasu batzuetan igoera horrek gorabehera batzuk erakutsi (Pb-ren

some fluctuations (i.e., Pb, Cd). This may be indicative of the (1) nature of the waste materials employed as filling matter in the forest trails, which is not homogeneously distributed; (2) migration of the easily mobilizable metals likely due to dissolution-precipitation processes that with the aid of gravity are more concentrated at lower altitudes (see the values obtained at 400 m); (3) heterogeneous nature of the soil which may retain part of the dissolved elements (i.e., higher clay content) and/or (4) inputs that were not considered (i.e., incoming new runoffs).

The case of sulphur deserves special attention. As stated before, ARD scenarios are also characterized by high acidity and for being rich in sulphate¹⁵. Even if sulphates are considered the most relevant exponents for originating such acidity, the μ -ED-XRF analysis only provides elemental information. However, it does measure the sulphur present in soils whatever is their nature (sulphide and/or sulphate), giving a clue about the possible acidification of the system. Additionally, considering that the extracted ores were sulphides and that their weathering products may contain sulphates, it can be inferred that mining waste rocks are the source of much of the sulphur measured in this topsoil (see Figure 6.3).

Thus, at this point it can be highlighted that the important metallic contents found on these topsoils may be indicative of (1) ARD in those cases where the sulphates are able to acidify the medium or, (2) when not, at least metal-rich runoffs or NRD.

eta Cd-ren kasuetarako adibidez). Horrek adieraz zezakeen (1) baso-bidexketan materia betegarri gisa erabiltzen diren hondakin-materialak ez zirela homogeneoki banatzen; (2) mugikortasun handiagoko metalen migrazioan (disoluzio-prezipitazio prozesuen ondorioz gerta zitekeena) grabitateak duen eraginpean kontzentratuago egotea beheko zonaldeetan (ikus 400 m-an lortutako balioak); (3) disolbatutako elementuen parte adsorbatu zitzaketen lurzoruaen izaera heterogeneoa (adibidez, buztin-eduki handiagoko guneak) eta/edo (4) kontutan eduki ez ziren sarrera iturri berrien eragina (kasurako, beste zonalde batetik etorritako urak).

Sufrearen kasuak arreta berezia merezi du. Aurretiaz adierazi den bezala, ADA eszenatokiak disolbaturiko metal kantitateengatik aparte, azidotasun altuak eta sulfatoetan aberats izateak egiten ditu bereizgarri¹⁵. Sulfatoak azidotasun hori sortzeko adierazlerik garrantzitsuenak badira ere, μ -ED-XRF analisiak oinarritzko informazioa baino ez du ematen, bai aldiz detektagarri duen sufre oro dagoen egoeratan dagoela ere. Horrek, behintzat, sistema pairatzen ari zitekeen azidotasun posiblearen inguruko pista ematen zuen, edo hurbiltze bat behintzat. Aintzat izanik erauzitako mineralak sulfuroak zirela eta beraien meteorizazio produktuek sulfatoak izan zitzaketela bere baitan, esan zitekeen meagintzako hondarrak neurtutako sufre askoren jatorria zirela (ikus 6.3 Irudia).

Horrela, puntu horretan azpimarra daiteke zonalde horietan aurkitzen ziren eduki metaliko garrantzitsuek kontuan izanik: (1) sulfato kopuruak ingurua azidotzeko gaitasuna zuen bestelako kopuruan egoteak zonaldeetan ADA erakuntza posibleak eman zitzakeela, edo (2) hala ez izatekotan, ADNk edo metaletan aberatsak izan

These evidences can be greatly reinforced with Raman Spectroscopy, which can be very sensitive to subtle chemical and structural differences in which the mobilized metals may be found re-precipitated. Nonetheless, it is well known that the mineralogical or chemical form in which a metal occurs in the source will greatly affect how readily it is released into the environment^{29, 33, 36}.

Figure 6.4 shows Raman spectra of some of the originally extracted minerals (i.e., sphalerite (ZnS) in Figure 6.4a) and their gangues (i.e., calcite (CaCO₃) in Figure 6.4d, siderite (FeCO₃) in Figure 6.4e, and rhodochrosite (MnCO₃) in Figure 6.4f), both hydrothermal vein minerals considered as primary minerals, as well as the Raman spectra of a whole series of secondary minerals (i.e., metallic sulphates or carbonates of Figures 6.4b and 6.4c) product of the weathering processes of the original ones (see Subchapter 4.1). At this point, it can be mentioned that the primary minerals were chiefly identified in the less exposed areas of the rocks present in the trails, while the secondary ones were regular in more aerated parts of the rolling stones found in runoff areas (see in Figure 6.4 the minerals found at different distances). The oxidation of metal sulphides present in these wastes deposited in the trails results in oxides that, with the time and with the help of meteoric waters, arise in different secondary products such as carbonates (when local host minerals such as calcite (CaCO₃) or dolomite (CaMg(CO₃)₂) are dissolved) or sulphates (closely related with the dissolution of sulphides).

zitezkeen gainazaleko-ur isurketak eratzea.

Ebidentzia horiek Raman espektrometriarekin indartu daitezke, zeina metal mobilizatuak berriro prezipitatuta aurki daitezkeen diferentzia kimiko eta estruktural sotilekiko oso sentikorra izan daitekeen. Izan ere, gauza jakina da iturrian metala sortzen den forma mineralogikoak edo kimikoak eragin handia izango duela ingurumenera isuria izateko izan dezakeen joerarako^{29, 33, 36}.

6.4 Irudiak meagintza helburuetarako erauzitako mineral batzuen Raman espektroak erakusten ditu (adib., 6.4a irudiko esfalerita (ZnS)) berarekin bat agertu ohi diren gangen espektroekin batera (adib., 6.4d Irudiko kaltzita (CaCO₃), 6.4e-ko siderita (FeCO₃) eta 6.4f-ko rodokrosita (MnCO₃)). Batak zein besteak, jatorrizko beta mineral hidrotermalak jatorrizko mineral primarioak kontsidera daitezke. Irudi berean, jatorrizkoen meteorizazio produktuak diren bigarren mailako hainbat mineralen (adib., 6.4b eta 6.4c Irudietako sulfato edo karbonato metalikoak) Raman espektroak ikus daitezke ere (ikus 4.1 Azpikapitulua). Esan beharra dago ere, mineral primarioak gehienetan harriak trinkoago zeuden bidezidorren zonaldeetan zeudela batik bat, eta eratorriak lausoagoetan, harri kulunkarien alderdi aireztatuagoetan alegia (ikus 6.4 Irudian biltzen diren distantzia ezberdinetan aurkitutako mineralak). Bidexketan pilatutako metalezko sulfuroen oxidazioak oxidoak sortzen ditu, eta horiek, denborarekin eta ur meteorologikoen laguntzaz, bigarren mailako produktu ezberdinetan eralda daitezke, kasurako karbonatoetan (kaltzita (CaCO₃) edo dolomita (CaMg(CO₃)₂) bezalako tokiko arroka jasailearen mineralak desegiten direnean) edo sulfatoetan (sulfuroen desegitearekin lotura estua dutenak).

When analysing deeper the relative abundances and distributions of carbonate vs. sulphate minerals, it was found that 2 out of 6 runoffs studied were carbonate-rich and the rest sulphate-rich (Figure 6.4 shows an example of both trends). Based on this and considering that in general carbonates, alumino-silicates and hydroxides are acid consuming while sulphides and sulphates are producers³⁶, it can be said that the potential metal mobility under NRD and ARD is also confirmed from a molecular point of view. In this research, NRD zones are practically characterized by primary or secondary metallic carbonates (i.e., siderite (FeCO_3) and rhodochrosite (MnCO_3) in Figures 6.4e and 6.4f). In ARD zones, however, besides metallic sulphates (i.e., gunningite ($\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) in Figure 6.4c), there are also calcium sulphates such as gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), a common source of soluble sulphate and acidity (see Figure 6.4b). This last formed when the anhydrite (CaSO_4), which is usually associated with calcite (CaCO_3) and sulphides of galena (PbS) in vein deposits^{25,35}, is readily transformed due to the absorption of water. It must be also mentioned that even the spot size of the Raman spectrometer used in the field was of 100 μm , the high quality of the spectra allowed a good identification of the minerals here exposed. Additionally, since these minerals agreed with those identified in the galleries, this may be established as their origin.

According to the spatial distribution, the results match with those obtained by $\mu\text{-ED-XRF}$ (see Figure 6.3): the lower the altitude, the higher the abundance of the metal-bearing soluble minerals (i.e., smithsonite in NRD or anglesite (PbSO_4) in

Karbonato vs. sulfato mineralen ugaritasunak eta banaketa erlatiboak sakonago aztertzean, ikertutako 6 jariakinetatik 2 karbono-aberatsak zirela eta gainerakoak sulfato-aberatsak zirela ikusi zen (6.4 Irudiak bi joeren adibide bana erakusten du). Horretan oinarrituta eta kontuan hartuta, oro har, karbonatoak, alumino-silikatoak eta hidroxidoak azidoa kontsumitzen dituztela eta sulfuroak eta sulfatoak azido sortzaileak direla³⁶, esan daiteke ADNri eta ADARI loturiko metalen mugikortasun potentziala ikuspegi molekularretik ere berresten dela. Ikerketa honetan, ADN eremuak batez ere karbonato metaliko primarioak edo sekundarioak izateagatik bereizten dira (kasurako, 6.4e eta 6.4f Irudietako siderita (FeCO_3) eta rodokrosita (MnCO_3)). ADA eremuetan, ordea, sulfato metalikoez gain (adibidez, 6.4c Irudiko gunningita ($\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)), kaltzio sulfatoak ere badaude, hala nola sulfato disolbagarriaren eta azidotasunaren iturri komuna den gipsuma ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), (ikus 6.4b Irudia). Azken hori, normalean, zain-metaketatun kaltzitarekin (CaCO_3) eta galena-sulfuroekin (PbS) lotzen den^{25,35} anhidrita (CaSO_4) ura xurgatzearen ondorioz erraz eraldatzen denean sortzen da. Aipatu beharra dago, halaber, zelaian erabilitako Raman espektrometroaren puntu-tamaina ere 100 μm -koa zela, eta espektroen kalitate handiak aukera ematen zuela hemen ikusgai zeuden mineralak ondo identifikatzeko. Gainera, mineral horiek galerietan identifikatutakoekin bat zetozenez, meatze bera izan daiteke haien jatorria.

Banaketa espazialaren arabera, emaitzak bat datoz $\mu\text{-ED-XRF}$ bidez lortutakoekin (ikus 6.3 Irudia): zenbat eta maldan beheago, orduan eta handiagoa izango da metalezko mineral disolbagarrien ugaritasuna (smithsonita ADN-n edo

ARD). Thus, considering the high number of metal-bearing carbonates and sulphates reported by Raman spectroscopy it could be deduced that they may easily promote the presence of RD.

At this point, *in situ* analytical techniques for geochemical measurements seem to indicate, under elemental and molecular analyses, the presence of metal-leaching RD whose origin could be the weathering of the mine waste materials employed in the forest trails. However, to verify if these measurements may or not promote RD, a thorough analysis of the runoff waters is required.

anglesita (PbSO_4) ADAn, kasurako). Horrela, Raman espektroskopiak jakinarazitako karbonato eta sulfato metalikoen kopuru handia kontuan hartuta, ondoriozta daiteke erraz susta dezaketela ADren presentzia.

Puntu horretan, neurketa geokimikoetarako erabilitako *in situ* teknika analitiko elementalak zein molekularrak AD metal-lixibiatuen presentzia adierazten dute, zeinaren jatorria basoko bidexketan erabilitako meategietako hondakin-materialen erauzketa izan baitaiteke. Hala ere, neurketa horiek AD susta dezaketen ala ez egiaztatzen, jariatze-uren azterketa sakona egin beharra dago.

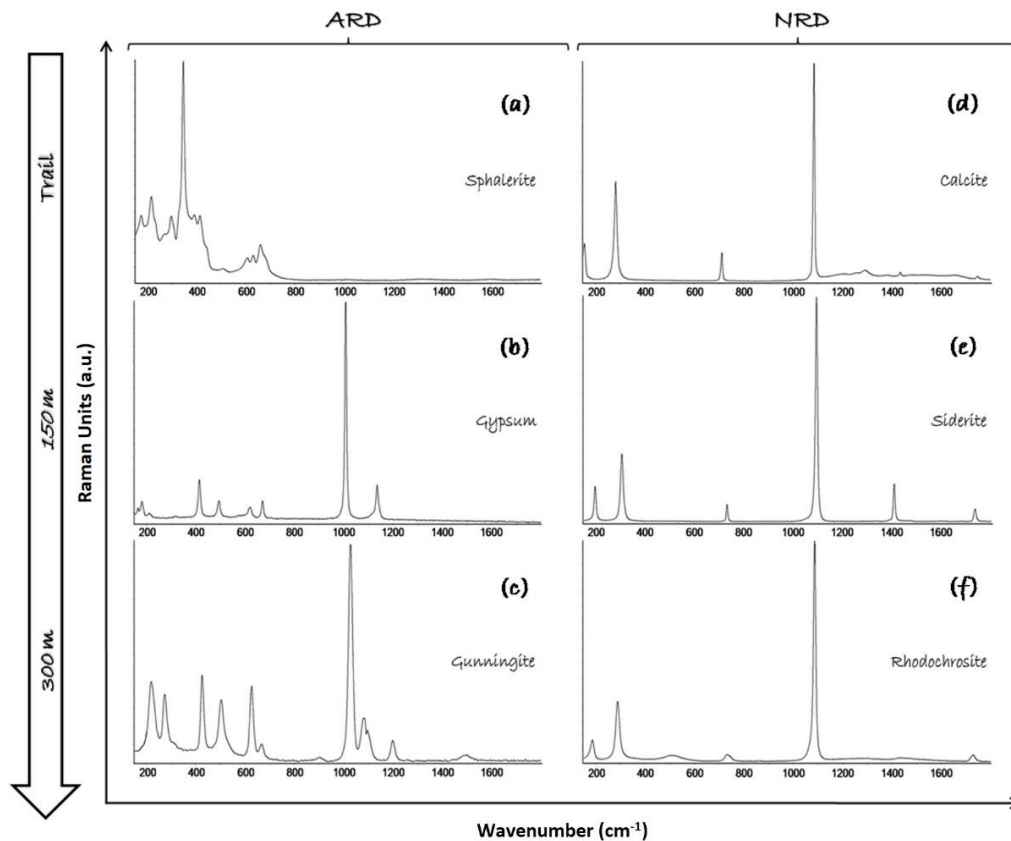


Figure 6.4 *In situ* Raman spectra obtained in the trail, at 150 m and 300 m downhill of representative examples of ARD and NRD. ARD plotted in the left, with (a) sphalerite (ZnS); (b) gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) and (c) gunningite ($\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). NRD showed in the right with (d) calcite (CaCO_3); (e) siderite (FeCO_3) and (f) rhodochrosite (MnCO_3). / **6.4 Irudia** Baso bidexketatik maldan behera 150 m-ra eta 300 m-ra *in situ* neurturiko Raman espektroak ADA eta ADN adibide adierazgarri banatan. Ezkerrera adierazitako ADAn (a) esfalerita (ZnS), (b) gipsuma ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) eta (c) gunningita ($\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Eskuman, ADN kasuko (d) kaltzita (CaCO_3), (e) siderita (FeCO_3) eta (f) errodokrosita (MnCO_3).

6.3.2. Composition analysis of runoff waters.

One of the most important factors controlling the rates and the time to significant metal release and leaching will be whether ARD will occur and, if it does, the time of ARD onset³⁶. Unfortunately, in this case this last factor cannot be considered because there is no evidence about when the mine wastes were reutilized as filling materials in the studied trails. To assess water quality and to calculate contaminant loadings, several guidelines required the collection of water samples at various locations around and within waste rock piles for the prediction of metal-leaching RD (i.e., British Columbia)³⁶. Thus, to verify the existence and degree of relevance of RD, a rainy day was chosen to sample in the trails and at 4 altitudes downhill along the runoff waters formed in the selected areas. Table 6.3 compiles the concentration ranges of the most relevant soluble metals and metalloids found together with the sulphate contents. It summarizes the results of the runoffs analysed (5 points per forest trail).

It can be observed that the dissolved elements present match with those detected by μ -ED-XRF in soils of runoff areas. Comparing the results with those given in Figure 6.3 it becomes clearly visible that they are water soluble under natural environmental conditions. Since all the runoff waters show a wide array of hazardous elements, the presence of metal-rich RD in rainy periods is predictable, a fact that should be controlled or at least monitored. These facts help to point out (1)

6.3.2. Gainazaleko jariatze-uren konposizioaren analisisia.

Metalak askatzeko eta lixibiatzeko erritmoa eta unea kontrolatzen dituen faktore garrantzitsuenetako bat izango da ADA gertatuko ote den eta, hala bada, noiz agertuko den³⁶. Zoritxarrez, kasu honetan ezin da azken faktore hori kontuan hartu, ez baitago frogarik meatze-hondakinak noiz berrerabili ziren aztertutako bidexketako betegarri gisa. Uraren kalitatea ebaluatzeko eta karga kutsatzaileak kalkulatzeko, zenbait jarraibidek eskatzen zuten (adibidez, British Columbiak)³⁶ inguruko hainbat tokitan eta hondakin-arroka pilen barruan ur-laginak jasotzea, horrela metal-lixibiatuen AD aurreikusteko helburuaz. Horrela, ADren existentzia eta garrantzi maila egiaztatzeko asmoz, egun euritsu bat aukeratu zen bidezidorretan eta behegoko 4 altitudetan, hautatutako eremuetan sortutako gainazaleko jariatze-uretan laginak hartzeko. 6.3 Taulan aurkitu diren metal disolbagarri eta metaloide garrantzitsuenen kontzentrazio-eremuak biltzen dira sulfato-edukiekin batera. Bertan aztertutako gainazaleko euri-isurketen emaitzak laburbiltzen dira (bosna puntu baso-pista bakoitzeko).

Ikus daitekeenez, disolbatutako elementuak bat datoz μ -ED-XRFk jariatze-eremuetako lurzoruetan antzemandakoekin. Emaitzak 6.3 Irudian adierazitakoarekin alderatuz gero, argi ikusten da neurtutako elementuak ingurumen-baldintza naturaletan uretan disolbagarriak direla. Jariatze-ur guztiek elementu arriskutsuen multzo zabala erakusten dutenez, euri-aldietan metaletan aberatsa den ADren presentzia aurreikus daiteke, eta hori kontrolatu edo, gutxienez, monitorizatu

the weathering of the waste materials employed in the studied trails as a pollution source, and (2) consequently the mine itself as the origin of the widespread pollution.

egin beharko litzatekeen egoera da. Datu horiek lagungarri dira (1) aztertutako bidexketan erabilitako hondakin-materialak kutsadura-iturri gisa nabarmentzeko, eta (2) meategia bera kutsaduraren jatorri gisa definitzeko.

Table 6.3 Ranges of dissolved metalloid, metal, sulphate, and nitrate concentrations obtained in 5 points along runoff waters. / **6.3 Taula** Disolbatutako metaloideen, metalen eta sulfatoen kontzentrazio-tarteak jariatze-uretan zehar lortutako 5 puntutan.

($mg \cdot L^{-1}$)	On forest trail Baso-pistan	50 m	150 m	300 m	450 m
As	*N.D. - 45	*N.D. - 48	*N.D. - 37	31 - 63	24 - 47
Cd	*N.D. - 92	27 - 77	*N.D.	*N.D.	*N.D. - 49
Cr	39 - 65	101 - 122	106 - 153	127 - 168	112 - 190
Cu	38 - 54	58 - 73	67 - 111	54 - 91	34 - 56
Fe	260 - 513	292 - 417	345 - 375	537 - 811	394 - 585
Hg	42 - 69	*N.D.	22 - 43	23 - 52	*N.D. - 33
Ni	46 - 55	*N.D. - 37	28 - 64	28 - 41	28 - 36
Sb	22 - 26	39 - 54	26 - 34	18 - 29	*N.D. - 25
V	22 - 24	21 - 54	19 - 60	17 - 33	25 - 47
Pb	299 - 311	375 - 1167	43 - 153	44 - 238	*N.D. - 233
Zn	283 - 1289	335 - 1837	99 - 583	159 - 227	209 - 371
SO ₄ ²⁻	267 - 284	287 - 328	246 - 332	132 - 373	109 - 452

*ND: Non-detected. / * Detektatu gabea.

According to the distribution of these mobile elements, they do not seem to follow a given tendency as we go downhill in the runoffs; neither along the trails nor along the runoff itself. Nonetheless, when it seems that their concentrations decrease with the distance, they suddenly show an increase. This heterogeneity may be related to the fact that at some points, (1) part of the runoff flows over the trails, what may enrich its metal content, (2) the weathering of several rolling stones found in the course of the runoffs may re-dissolve new metals, (3) the inputs of other smaller runoffs that converges close to the sampling points can increase their concentrations, (4) soil properties (i.e., clay or organic matter content) are not enough to stabilize by re-precipitation the input of the weathered elements of Table 6.3.

Elementu mugikor hauen banaketaren arabera, badirudi ez dutela joera jakinik maldan behera goazela. Izan ere, beren kontzentrazioak urritzen ari direla ematen duenean, bat-batean gehitu egiten dira. Heterogeneotasun horrek puntu batzuetan zerikusia izan dezake (1) isurketaren zati bat bere eduki metalikoa aberastu dezakeen bidezidorren gainetik isurtzen denean, (2) jariatze-uren ibilguan aurkitzen diren hainbat ijeketa-harri estaliz gero, bertan dauden metal berriak berriz disolbatu ahal izango dira, (3) laginketa-guneetatik gertu elkartzen diren beste isurketa txikiago batzuen sarrerek kontzentrazioak areagotu ditzakete, (4) lurzoruaen propietateak (buztinezko edo materia organikoko edukiak, kasurako) ez dira nahikoa 6.3 Taulako elementu higatuen sarrera berriro prezipitatu egonkortzeko.

As stated before, the main differences between ARD and NRD are the sulphate content and the pH value. Table 6.3 gathers the concentration ranges obtained in runoff waters and Figure 6.5 shows their spatial distribution and the pH values of 2 of the runoffs studied. In this last, the distribution of sulphate and the pH values showed 2 trends: (1) 4 of the runoffs present an increase of the dissolved sulphate with the distance and acid values of pH ranging from 4 to 5.4, indicating the presence of ARD; (2) the rest show a decrease in the sulphate content and higher pH (6 and 6.2), more characteristic of NRD³⁶. These results agree with previous spectroscopic results, which aprioristically classified the studied runoffs as NRD and ARD.

These facts help to point once again to (1) the presence of relevant metal-rich RD, (2) the weathering of the waste materials employed in the studied trails as the pollution focus, and (3) consequently, the mine as the origin of the widespread pollution.

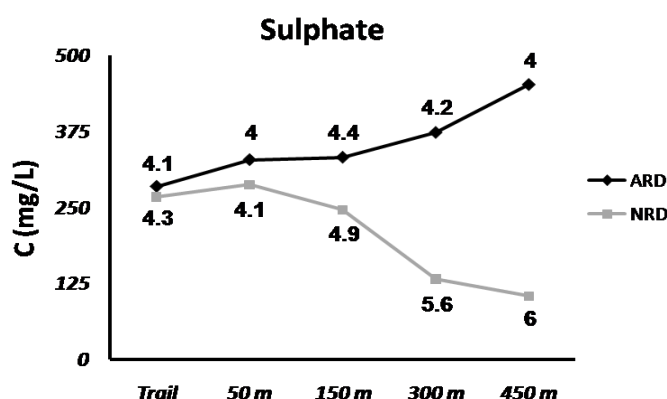


Figure 6.5 Sulphate concentration along 5 points of an ARD and NRD, together with the pH values measured in each runoff water. / **6.5 Irudia** Sulfato-kontzentrazioa ADA eta ADN adibide banako 5 puntutan zehar, gainazaleko jariatze-ur bakoitzean neurtutako pH-aren balioekin batera.

6.3.3 Ex situ spectroscopic analysis.

Researchers believe that, when possible, future direction in research of RD must be driven by

Lehen esan bezala, ADaren eta ADNren arteko desberdintasun nagusiak sulfato-edukia eta pH-aren balioa dira. 6.3 Taulak jariatze-uretan lortutako kontzentrazio-tarteak biltzen ditu, eta 6.5 Irudiak horien banaketa espaziala eta aztertutako isurketa biren pH-en balioak erakusten ditu. Azken honetan, sulfatoaren banaketak eta pH-aren monitorizazioak bi joera erakusten zituen: (1) sei aztergaietatik 4 isurketek disolbatutako sulfatoa handitzen dute distantziarekin eta pH-aren balio azidoa daukate (4 eta 5,4 artekoak), ADaren presentzia adieraziz; (2) gainerakoek sulfato-edukia gutxitzen dute eta pH-a (6 eta 6,2) handiagoa da, biak ADNren bereizgarrien³⁶ diren ezaugarriak. Emaitza horiek bat datoz aurreko emaitza espektroskopikoekin, aztertutako isuriak ADN eta ADA gisatzat sailkatu zituztenak horiekin hain zuzen.

Datu horiek lagungarri dira, berriz ere, honako hauek zehazteko: (1) metal-aberatsak diren AD garrantzitsuen presentzia hautematea, (2) aztertutako bidexketan erabilitako hondakin-materialak kutsadura-foku gisa identifikatzea, eta (3) meatzea bera kutsadura orokorraren jatorritzat finkatzea.

6.3.3 Analisi espektroskopikoa ex situ.

Ikertzaileek uste dute, ahal denean, ADren etorkizuneko ikerketaren norabidea oraintsuko

recent analytical developments, and the realization that biogeochemical processes need to be investigated *in situ* under environmentally relevant conditions. However, when trying to define RD phenomena, *in situ* instrumentation shows some limitations since it doesn't allow the definition of some characteristics that are also crucial. Nonetheless, the physical nature of the material, such as particle size, and physical weathering characteristics, is important to the RD generation potential. Though difficult to weigh, each of these factors influences the potential for RD generation and are, therefore, an important consideration in mining waste characterization. Particle size is a crucial parameter because that affects the surface area exposed to weathering and oxidation (particle size is inversely proportional to surface area)^{15, 24}. The coarse material found in waste rocks of the forest trails, exposes less surface area but may allow air and water to penetrate deeper into the unit, thereby exposing more material to oxidation and ultimately producing more acid. But as waste material weathers with time, particle size is reduced, exposing more surface area to oxidation, and changing the physical characteristics of the waste unit.

Thus, and due to the reliability of this information, the usefulness of the recently developed technique known as SCA has been tested in the lab. The characterized matrixes were topsoils and the small waste rocks contained therein (the waste rocks easily break and fall downhill due to passage of vehicles). Considering

garapen analitikoek bultzatu behar dutela, eta prozesu biogeokimikoak *in situ* ikertu behar direla ingurumen-baldintza garrantzitsuen benetako egoerapean. Hala ere, AD fenomenoak definitzen saiatzean, instrumentazioak zenbait muga erakusten ditu *in situ*ko neurketetan ez baitu uzten erabakigarriak diren beste ezaugarri batzuk definitzen. Horietariko adibide bat da materialaren izaera fisikoa. Izan ere, partikulen tamainaren eta meteorizazio fisikoaren ezaugarriak garrantzitsuak dira ADren eraketa potentzialarentzat. Bakoitzaren garrantzia definitzea zaila bada ere, faktore horietako bakoitzak eragina du AD sortzeko gaitasunean, eta, beraz, garrantzi handiko kontsiderazioak dira meatzaritzako hondakinen karakterizazioan. Partikulen tamaina parametro erabakigarria da, higaduraren eta oxidazioaren eraginpean dagoen azalerari eragiten diolako (partikulen tamaina azalerekiko alderantziz proportzionala da)^{15, 24}. Baso-bidezidorretako harri hondakinetan aurkitutako materialak azalera txikiagoa du meteorizagarri, baina behealdean dagoen materialera heltzen den airearen eta uraren sarrera baimentzen duenez, material gehiago dago oxidagarri, eta, hortaz, azido gehiago sortu liteke. Denboraren poderioz materialak meteorizazioa pairatzen du, partikulen tamaina murriztu egiten da oxidaziorako azalera handiagoa utziz eta hondakinen zonaldearen ezaugarri fisikoak aldatuz.

Horrela, eta informazio honen fidagarritasuna dela eta, SCA izeneko teknika garatu berriaren erabilgarritasuna probatu zen laborategian. Matrize aztergarriak bidexketatik maldan beheako gainazaleko lurrak eta hondar-harri txikiak izan ziren (adibidez, ibilgailuen igarotzearen ondorioz, hondar-harri batzuk erraz hausten dira eta

that they were measured as fast as possible after a proper transport, it can be assumed that they still have the site-specific basis, almost the same as in the field.

Figure 6.6 shows morphological, elemental, chemical, and physical analyses of a waste rock collected at 50 m downhill the trail in an ARD zone while Figures 6.6 and 6.7 plotted this information obtained in different topsoils of ARD and NRD zones.

Figure 6.6a is the SEM image in a secondary electron imaging mode at 700 X magnifications of PbS (approximately 1 cm long) embedded in a host rock of calcite (CaCO_3) (approximately 3 cm long). The good spatial resolution and contrast from surface topography clearly distinguishes two areas: (1) a smoother zone (close to the point 4 tagged with a star) where a punctual EDS analysis shows the presence of galena (PbS) (Figure 6.6c); and (2) irregularly distributed areas where particles or inclusions of various sizes are visible (zones 5 and 6). The EDS sum spectra of these areas do not only show the presence of Pb and S that are characteristic of galena (PbS), but also the ubiquity of a whole set of elements such as Fe, Si, K, or Zn (see EDS sum spectra on Figures 6.6d and 6.6e of the areas 5 and 6, respectively).

horietariko asko, grabitatearen eraginez maldan behera sakabanatuta aurkitzen ziren). Laginak garraio egoki baten ondoren ahalik eta lasterren neurtu zirela kontuan hartuta, pentsa daiteke zelaian zeuzkaten ezaugarriak mantentzen zituztela, ez bada bere osotasunean, bai neurri handi batean.

6.6 Irudiak ADA zonalde batean, bidexkatik 50 m-ra bildutako hondakin-harri baten analisi morfologikoa, elementala, kimikoa eta fisikoa erakusten ditu. 6.6 eta 6.7 Irudiek, berriz, ADA eta ADN eremuetako gainazaleko lurretan lortutako informazio hori adierazten dute.

6.6a Irudia kaltzita (CaCO_3) arroka handiago batean (3 cm luze gutxi gorabehera) sartuta dagoen PbS (gutxi gorabehera 1 cm luze) mineralaren 700 X magnitudeetan neurtutako bigarren mailako elektroi bidezko SEM irudia ikusten da. Azaleko topografiaren bereizmen eta kontraste espazial onak bi eremu bereizten ditu argi eta garbi: (1) eremu leunagoa (izar batez etiketatutakoa), non EDS analisi puntual batek galenaren (PbS) presentzia erakusten duen (6.6c Irudia), eta, (2) modu irregularrean banatutako zonaldeak, non tamaina desberdinetako partikulak edo inklusioak ikusten diren (5. eta 6. eremuak). Eremu horietako EDSen espektro batuketak, galenaren (PbS) ezaugarri diren Pb-aren eta S-aren presentzia ez ezik, Fe, Si, K edo Zn bezalako elementuen multzo oso baten nonahikotasuna ere erakusten du (ikus 6.6d eta 6.6e Irudietako EDSen espektro batuketak, hurrenez hurren, 5. eta 6. eremuei dagozkienak).

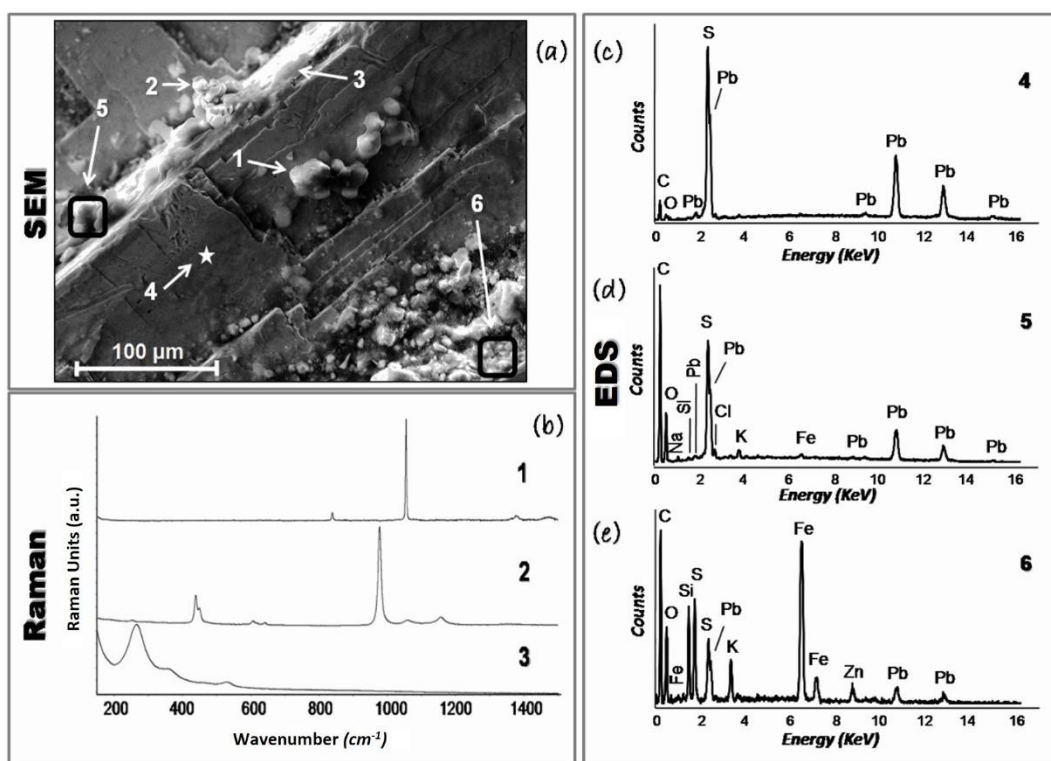


Figure 6.6 SCA measurements: (a) SEM image of the surface of the galena (PbS) found in a topsoil; (b) Raman spectrum of cerussite (PbCO_3), anglesite (PbSO_4) and massicot (PbO) measured in the inclusions 1, 2 and 3, respectively; (c) EDS spectrum of the galena (PbS) measured in the point 4 indicated by a star; (d) EDS sum spectrum of the area 5; (e) EDS sum spectrum of the area 6. / **6.6 Irudia** SCA neurriak: (a) gainazaleko lur batean aurkitutako galenaren (PbS) SEM irudia; (b) inklusioetan neurtutako zerusitaren (PbCO_3), anglesitaren (PbSO_4) eta massikotaren (PbO) Raman espektroak (1, 2 eta 3, hurrenez hurren); (c) izar batez adierazitako (4. puntua) galenaren (PbS) EDS espektroa; (d) 5. azalerako EDS espektro batuketa; (e) 6. azalerako EDS espektro batuketa.

Additionally, and thanks to the morphological information, it could be observed that the smaller the particle size (area 5 vs. 6 in Figure 6.6a), the richer the elemental composition (Figures 6.6d vs. 6.6e). In fact, as the particle sizes become smaller, an increase of the elemental composition (i.e., Fe, Al, Si, Zn, etc.) is perceptible in detriment of the total contents of Pb and S characteristic of the galena (PbS) (see zones 4, 5 and 6 of Figure 6.6a and their respective EDS spectra in Figures 6.6c, 6.6d and 6.6e). Hence, it could be deduced that the origin of such inclusions may be related with (1) the action of meteoric waters (i.e. presence of Cl, Na), (2) the nature of the rest of the minerals present in the waste rocks (i.e., Zn, Fe) with which it had interacted, or even (3) the physical erosion of the original galena (PbS) (i.e., chipping in point 3

Gainera, informazio morfologikoari esker, ikus daiteke partikulen tamaina zenbat eta txikiagoa izan (6.6a Irudiko 5. vs. 6. aldea), orduan eta aberatsagoa dela bere konposizio elementalaren (6.6d eta 6.6e Irudiak). Izan ere, partikulen tamainak txikiagotu ahala, galenaren (PbS) bereizgarri diren Pb-ren eta S-ren eduki osoaren kaltetan (ikus 6.6a Irudiko 4., 5. eta 6. eremuak eta horien EDS espektroak 6.6c, 6.6d eta 6.6e irudietan), konposizio elementalaren gehikuntza bat hautematen da (Fe-ren, Al-ren, Si-ren, Zn-ren, eta abarren presentzia handitu da). Aurkituriko konposizioari dagokionez, erlazio ezberdinak aurki litezke: (1) ur meteorologikoen eragina dagoela (adibidez, Cl-ren eta Na-ren presentzia), (2) elkarreragin zezakeen arroka hondakinetan dauden gainerako mineralen izaera (kasurako, Zn,

of Figure 6.6a) that all together result in the alteration of its surface, the deposition of weathered particles or re-precipitation in dryness of several salts (secondary minerals).

Considering that in general the secondary phases commonly show higher bio-accessibility, mobility, and toxicity it was of interest to check for molecular differences^{5,38}. Figure 6.6b plots some of Pb-bearing minerals identified by SCA in galena (PbS) surface. It shows how when this waste rock is exposed to air, water and other factors enhancing its weathering, the subsequent formation of Pb phases (i.e., oxides, sulphates, or carbonates) are favoured.

Thus, it can be presumed that because of environmental factors, the mineral phases can be naturally scattered to soils and easily weathered under local environmental conditions. Unfortunately, depending on their stability, a series of re-dissolution and re-precipitation steps can promote their migration through non polluted areas. Therefore, once having verified the high leaching capacity of the system under study (see Table 6.3 and Figure 6.6), several topsoils collected on runoff areas have been analysed by SCA to look for such evidence.

Figure 6.7a shows on the left a SEM image at 600 X of what *a priori* seems to be a topsoil particle collected in the NRD area of Figure 6.5 at 250 m downhill the trail. However, when it is observed more in depth, it is not a single particle,

Fe), edo eta (3) jatorrizko galenaren (PbS) higadura fisikoa (adibidez, 6.6a Irudiko 3. puntuko ezpala). Hortik ondoriozta liteke gainazaleko urak izan litezkeela azalera aldatzea, higatutako partikulak depositatzea edo zenbait gatz (bigarren mailako mineralak) lurruntzean berriro prezipitatzea eragiten dutenak.

Kontuan izanik, oro har, bigarren mailako fase mineralak normalean bioeskuragarritasun, mugikortasun eta toxikotasun handiagoa erakusten dutela, interesgarria zen desberdintasun molekularrak egiaztatzea^{5,38}. 6.6b Irudiak SCAk galenaren (PbS) azalean identifikatutako Pb-eko mineralak erakusten ditu. Ikus daitekeenez arroka hau airearen, uraren eta bere higadura indartzen duten beste faktore batzuen eraginpean dagoenean, ondorengo Pb faseen eraketa bultzatzen da (hau da, oxidoak, sulfatoak edo karbonatoak).

Horrela, pentsa daiteke, ingurumen-faktoreak direla eta, mineral-faseak lurzoruetan zehar berez sakabanatu daitezkeela, eta erraz meteorizatu daitezkeela tokiko ingurumen-baldintzetan. Zoritxarrez, egonkortasunaren arabera, disoluzio-eta hauspeatze-urrats batzuek migrazioa sustatu dezakete kutsatuta ez dauden eremuetan. Horregatik, aztertzen ari garen sistemaren lixibiazio-ahalmen handia egiaztatu ondoren (ikus 6.3 Taula eta 6.6 Irudia), gainazaleko euri-uren jariatze-eremuetan bildutako hainbat gainazaleko lur azertu ziren SCA bidez frogatzea bilatzeko asmoz.

6.7a Irudiak ezkerrean 600 X-ko SEM irudi bat erakusten du. Bertan 6.5 Irudiko maldan beheara 250 m-ra jasotako ADN-n bildutako lur-zati bat dirudien lagina ikusten da. Hala ere, sakonago behatzen denean, ikusten da ez dela partikula

but a conglomerate indeed. While the smoother particles are probably the result of the physical erosion of larger particles, the origin of dust-type particles deposited on or between them may be more presumably found in re-precipitation processes. For instance, Figure 6.7a shows on the right a salt detected in the zoomed area of the recess of the conglomerate of the left. The SCA spectrum of this last, identified it as sphalerite (ZnS), while the elemental analysis of the salt (Figure 6.7b), showed the presence of Zn together with Pb and V in the centre. Based on the physical aspect of this salt, it can be said that it seems to be a re-precipitation that will probably be re-dissolved with the next rains into VO_4^{3-} ions, which can alter the quality of the lands below.

bakar bat, konglomeratu bat baizik. Partikula leunagoak, ziurrenik, partikula handiagoen higadura fisikoaren ondorio diren bitartean, haien gainean edo haien artean metatutako hauts moten jatorria, ziurrenik, birhauspeaketa-prozesuetan aurki daiteke. Adibidez, 6.7a Irudiak gatz bat erakusten du eskuinaldean, ezkerraldeko konglomeratuan zirkuluaz adierazitako zonaldean zoom eginda lortutakoa. Gatz honen gainean egindako SCA espeketroak maila molekularrean esfalerita (ZnS) identifikatu zuen eta elementalean Zn-a Pb -arekin eta V-arekin (6.7b Irudia) batera neurtu zituen (azken hau erdialdean). Gatz horren itxura fisikoan oinarrituta, esan daiteke ber-prezipitazio bat dirudiela eta ziurrenik hurrengo euriteek VO_4^{3-} ioiak desegingo dituela. Horrela, inguruan duen lurretara heldu liteke bertako sarrera metalikoa igoz.

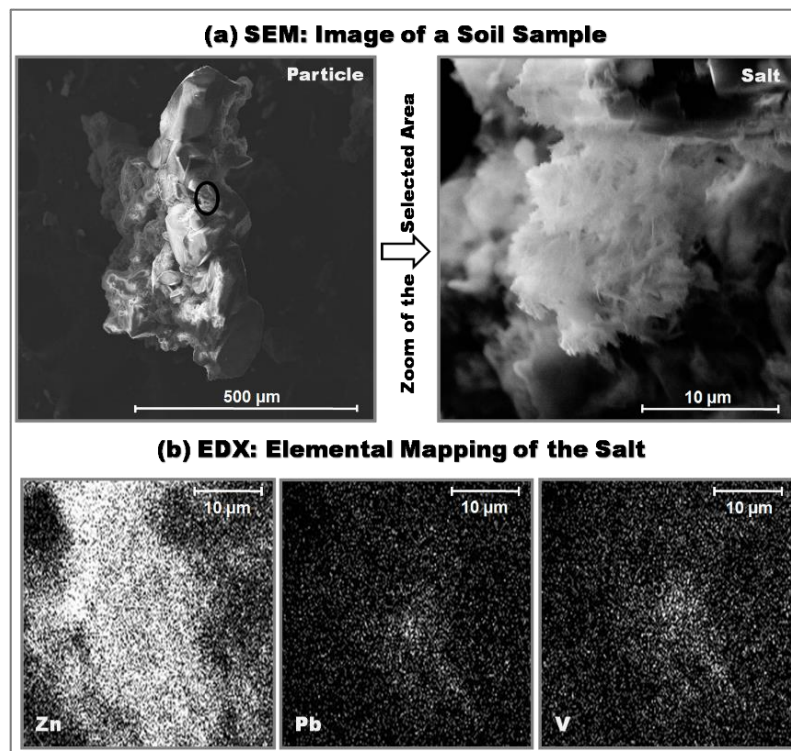


Figure 6.7 Analysis of a topsoil taken in an area of NRD at 250 m downhill the trail. (a) Left: SEM image of a particle of soil runoff. Right: SEM image of the salt formed in the soil particle. (b) EDS maps of the elemental composition of the salt. / **6.7 Irudia** ADN eremu batean (bidezidorretik 250 metrora) bildutako gainazaleko lur baten analisia. (a) Ezkerrean: Gainazaleko lur-partikula baten SEM irudia. Eskuman: partikula horretan eratutako gatzaren SEM irudia. (b) Gatzaren konposizio elementalaren EDS mapak.

To see the viability of the technique, the rest of the SCA analyses were made on blind samples (non-labelled). Figure 6.8 exhibits some SCA results obtained in 6 topsoils of 2 of the RD areas studied. Based on the relative abundances of the molecular forms in which the metals are present, it can be said that sulphide- or sulphate-bearing minerals are much higher in 4 of the cases, while the other 2 were carbonate-rich. Thus, at this point, it can be said that the results here exposed agree once again with the classification of the RD phenomena aprioristically done: 4 out of 6 can be grouped as metal-rich ARD zones, while the rest can be considered as metal-rich NRD areas.

Although difficult to predict, when trying to estimate how long this RD phenomenon will last, several factors should be considered:

- The physical stress of the waste rocks trapped in the trails due to the traffic. On the one hand, they are moved and/or broken into smaller pieces exposing new surfaces that undergo a weathering process. On the other hand, it can generate rock falls that also can suffer such erosion when are exposed downhill the forest trails.
- This loss of the filling material may suppose its replacement with new waste rocks that can easily be collected from the tailings of the mine, thus contributing to the RD with polluting material.
- The physic-chemical nature of the metal-bearing minerals. Figures 6.5 to 6.7 evidence not only that the particle size can easily favour the RD, but also that the weathering of those minerals is easy to occur spreading the presence of

Teknikaren bideragarritasuna ikusteko, SCAREN gainerako analisiak lagin itsuetan egin ziren (etiketatu gabeak). 6.8 Irudian, aztertutako AD zonaldeetako 2 eremuetako 6 gainazaleko lurretan lortutako SCAREN zenbait emaitza agertzen dira. Metalak dauden molekula-formen ugaritasun erlatiboan oinarrituta, esan daiteke sulfuroa edo sufrea bere baitan daukaten mineralak askoz ugariagoak zirela 4 kasutan, eta beste 2ak, berriz, karbono-aberatsak zirela. Horrela, beste behin ere, esan daiteke hemen azaldutako emaitzak bat datozela, aurretiaz adierazitako AD fenomenoaren sailkapenarekin: 6tik 4 metaletan aberatsak diren ADA eremuetan har daitezke, eta gainerako biak, berriz, metaletan aberatsak diren ADN eremuetan.

Aurreikusteko zaila bada ere, AD fenomeno horrek zenbat iraungo duen balioesteko orduan, zenbait faktore hartu behar dira kontuan:

- Bide-zidorretan pilatutako arrokek trafikoaren ondoriozko jasotzen duten estres fisikoa. Alde batetik, mugitu eta/edo zati txikiagoetan puskatu egiten dira, higadura-prozesu bat jasaten duten gainazal berriak agerian utziz. Bestalde, harri-erorketak sor ditzakete, eta horiek ere higadura jasan dezakete basoko bidexketan behera egiten dutenean.
- Betelanekeo materiala galtzearen ondorioz, meategiko material-pilaketetatik erraz jaso daitezkeen hondakin-harri berriekin ordezkatu ahal izango da. Horrela, ADri material kutsagarri gehiagoz lagundu dakioko.
- Mineral metalikoen izaera fisiko-kimikoa. 6.5 eta 6.7 bitarteko irudiek agerian uzten dute partikulen tamainak ADren alde egin dezakeela erraz, baita mineral horien meteorizazio-prozesuak erraz eman daitezkeela ere eta

hazardous elements.

Thus, it could be deduced that is more than likely that the impacts of the RD will turn into a chronic problem.

elementu arriskutsuen presentzia distantzia ezberdinetara zabaltzen litekeela.

Beraz, ondoriozta daiteke oso litekeena dela Adren inpaktuak uste baino arazo kronikoagoa bihurtzea espero ez ziren zonaldeetan.

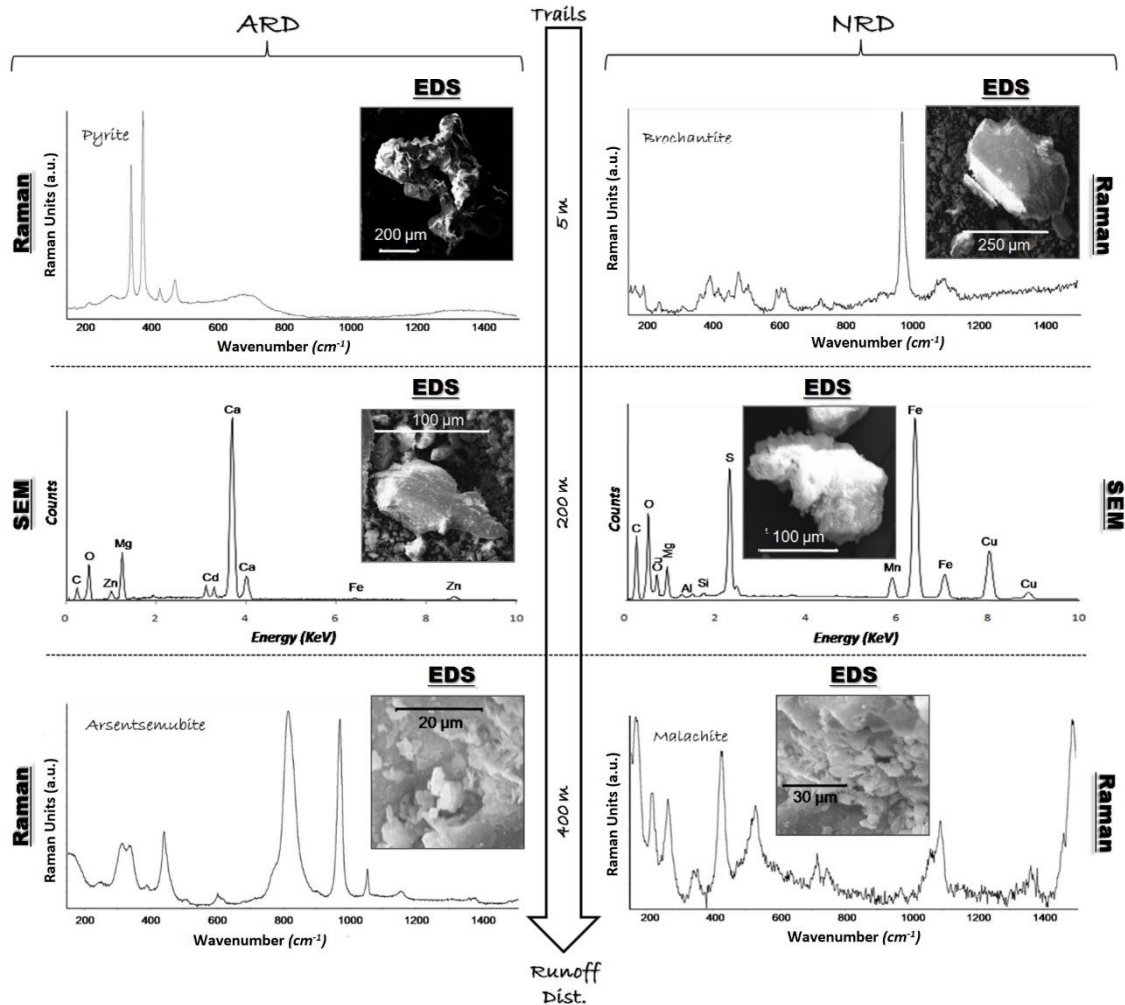


Figure 6.8 SCA measurements of topsoil particles along ARD zone (left) and NRD zone (right), collected at different distances. / 6.8 Irdia SCA partikulen neurketa ADA eremuan (ezkerrean) eta ADN eremuan (eskuinean), distantzia desberdinetan bilduta.

6.3.4 Stability of the mineral phases.

As stated before, when mine wastes are exposed to open air, they will undergo a series of weathering reactions. When the hazardous compounds are mobilized, the dissolved elements may undergo several reactions that with the time results in their re-precipitation into newly formed secondary minerals that may be more or less stable.

6.3.4 Fase mineralen egonkortasuna.

Lehen esan bezala, meatzeko hondakinak aire zabalean daudenean, erreakzio batzuk jasango dituzte. Konposatu arriskutsuak mobilizatzen direnean, disolbatutako elementuek hainbat erreakzio izan ditzakete, eta denborarekin hauspeatu, egonkorragoak edo ezegonkorragoak izan daitezkeen bigarren mailako mineral berriak sortuz.

Since these minerals are found in real samples, however small their amount may be, it is assumed that they have already suffered any of the natural occurring interactions (with meteoric agents or soil properties). As an attempt to look deeper into their chemical stability and behaviour under local environmental conditions, Figure 6.9 shows some results of the different chemical simulations done with the MEDUSA program. At this point it should be highlighted that when trying to predict and study RD processes, the quantification of the total metal content of the mine wastes is not as important as the determination of the mobile fraction. Based on this criterion, Figure 6.9 summarizes the evolution of the sphalerite (ZnS) found in an ARD zone and Cu-bearing minerals of a NRD runoff, relating the dissolved ions of Table 6.3 with the mineral phases identified by Raman spectroscopy (Figures 6.3 and 6.7). Although the pH values obtained in the collected runoff waters ranged between 4 and 6.2, the range shown is wider (3 to 8) to better elucidate what would happen if the acidity increases or decreases with the progress of RD.

The simulation done in Figure 6.9a presents a predominance area diagram for the sphalerite (ZnS), which shows the species formed starting from the original ore (ZnS (cr)) as a function of two variables: redox potential and pH. The diagram suggests how readily the extracted mineral weathers when exposed to ARD in external environments. This way, it shows the solid with the

Mineral horiek benetako laginetan aurkitzen direnez, haien kantitatea oso txikia izan zein ez, suposatzen da dagoeneko gertatzen diren elkarreragin naturaletakoren bat (agente meteorologikoekin edo lurzorua propietateekin) jasan dutela. Egonkortasun kimikoan eta tokiko ingurumen-baldintzetan duten portaera sakonago aztertzeko, 6.9 Irudiak MEDUSA programarekin egindako simulazio kimikoen zenbait emaitza erakusten ditu. Puntu horretan nabarmendu beharra dago AD prozesuak aurreikusteko eta aztertzeko orduan, meatze-hondakinen guztizko eduki metalikoaren kuantifikazioa ez dela frakzio mugikorraren zehaztapena bezain garrantzitsua. Irizpide horretatik abiatuta, 6.9 Irudiak, alde batetik, ADN motako gainazaleko-uren jariatze batean osagaietan Cu-a daukaten mineralen bilakaera aztertzen du, eta bestetik ADA motakoan esfaleritaren (ZnS) bilakaera laburbildu. Horrela, 6.3 Taulako ioi disolbatuak Raman espektroskopiak identifikatutako mineral-faseekin erlazionatu daitezke (6.3 eta 6.7 Irudiak). Bildutako jariatze-uretan lortutako pH-aren balioak 4 eta 6,2 artekoak izan arren, simulazioan erakutsitako balio tartea zabalagoa da (3tik 8ra hain zuzen ere) ADren progresioarekin azidotasuna handitzen edo gutxitzen bada zer gertatuko litzatekeen hobeto argitzeko helburuz.

6.9a Irudian egindako simulazioak zonalde-diagrama nagusi bat aurkezten du esfaleritarentzat (ZnS), jatorrizko mineraletik (ZnS (cr)) abiatuz eratutako espezieak bi aldagaien arabera erakusten dituen: errebox potentziala eta pH-a. Diagramak iradokitzen du zeinen erraz meteorizatuko lirateke erauzitako mineralak berauek, kanpo inguruneetan ADAren eraginpean

largest fraction of the major component, or if no solid is formed, the aqueous species which has the largest fraction of the main component (solids are always plotted on top of aqueous species). In fact, considering that the average of the redox potential measured in all the runoffs classified as ARD exceeds 0.5 V, it can be deduced that when the ARD contacts the sphalerite (ZnS) it will soon start a weathering process. It will initially form dissolved species of ZnSO_4 to finally form at $\text{pH} > 5.8$ and $\text{pH} > 6.6$, re-precipitations of ZnCO_3 or $\text{Zn}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$, respectively, in those cases when the carbonate content of nearby limestones increases the pH. Since in this case the neutralization tendency has not been reached, it could be said that the weathering of the original sphalerite (ZnS) will chiefly promote the dispersion of dissolved Zn.

Figure 6.9b shows the species distribution for the dissolved Cu^{2+} component measured in an NRD at a redox potential of 0.35 V (the average value obtained in the NRD identified). It can be observed how readily it remains dissolved (Cu^{2+} , CuSO_4 or CuHCO_3^+) at the initial stages of RD when the pH is characteristically low. However, as the carbonate content of the environment decreases the acidity, the dissolved Cu starts to coexist in approximately the same amounts (60 to 40%) with the solid $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ in a narrow pH range, to finally precipitate as $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$. In fact, brochantite ($\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$) and malachite ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$) were detected by Raman spectroscopy at 5 and 400 meters, respectively, downhill the NRD shown in Figure 6.8B.

jartzen direnean. Horrela, osagai nagusiaren frakzio handiena duen solidoa erakusten du, edo solidorik eratzen ez bada, osagai nagusiaren frakzio handiena duen espezie urtsuarena (solidoak espezie urtarren gainean trazatzen dira beti). Izan ere, kontuan hartuta ADA gisa sailkatutako isurketa guztietan neurtutako erreodox potentzialen batez bestekoa 0,5 V-tik gorakoa dela, ondoriozta daiteke ADA esfaleritarekin (ZnS) harremanetan jartzen denean laster hasiko dela meteorizazio prozesu bat. Hasieran disolbatutako ZnSO_4 espezieak eratuko ditu eta inguruko kareharrien karbonato edukiak pH-a handitzen duen kasuetan, azkenean, $\text{pH} > 5,8$ an eta $\text{pH} > 6,6$ an, ZnCO_3 edo $\text{Zn}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$ prezipitazioak, hurrenez hurren. Kasu horretan neutralizazio-joerarik lortu ez denez gero, esan liteke jatorrizko esfaleritaren (ZnS) meteorizazioak, nagusiki, disolbatutako Zn-aren sakabanatzea bultzatuko duela.

6.9b Irudiak ADN batean disolbatutako Cu^{2+} osagaiaren espezie-banaketa erakusten du, 0,35 V-ko erreodox potentzian neurtuak (identifikatutako ADNn lortutako batez besteko balioa). ADren hasierako faseetan, pH-a esanguratsuki baxua denean, ikus daiteke zein erraz mantentzen den disolbatuta (Cu^{2+} , CuSO_4 edo CuHCO_3^+). Hala ere, inguruko karbonato-edukia azidotasuna gutxitzen duen heinean, eta pH-aren tarte estu batean, disolbatutako Cu-aren kantitate berdintsuetan agertuko da $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ solidoa (%60, %40), eta azkenean $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$. bezala hauspeatuko da. Raman espektroskopia bidez brokantita ($\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$) eta malakita ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$) mineralak aurkitu ziren, hurrenez hurren, 6.8b Irudian agertzen den ADNko 50 m-ra eta 400 m-ra kokaturiko laginketa-puntuetan.

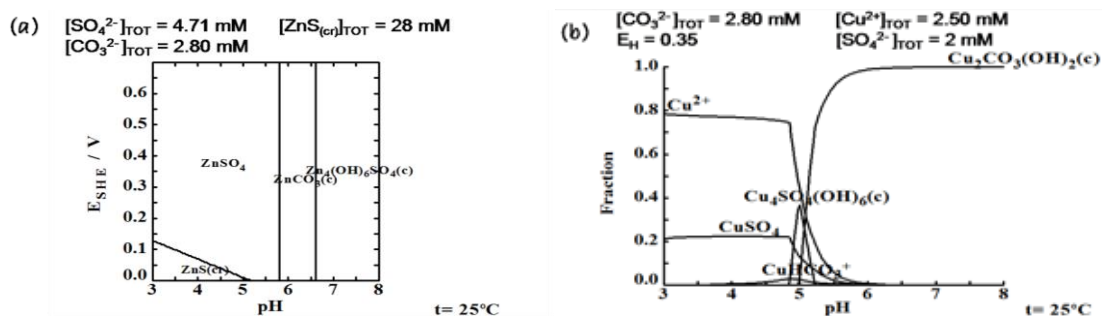


Figure 6.9 Chemical simulations of the weathering processes of: (a) sphalerite (ZnS) in an ARD; and (b) Cu-bearing minerals in an NRD. / **6.9 Irudia** Meteorizazio prozesuen simulazio kimikoak: (a) esfalerita (ZnS) ADA baten; (b) Cu-a daukaten mineralak ADN baten.

Thus, it can be highlighted that the metal-rich RD can also be analysed at the light of thermodynamic chemical equilibria. Nonetheless, Figure 6.9 not only shows how an original ore is weathered but also which may be the most probable behaviour of the dissolved metals defined in RD zones under the local environmental conditions. Whether the phenomenon is ARD or NRD, the leaching capacity of the system seems to be relevant when its neutralizing capacity is insufficient.

6.3.5 Health risk assessment.

These results reveal that the mining waste materials studied have a potential for toxic metal leaching in RD release and environmental impact. Nonetheless, their irresponsible use as filling materials in forest trails has served for the dissemination of metallic pollution in areas not directly affected by the mining activity itself. However, based on the analytical procedure followed, further information about the health hazard derived thereof can be deduced.

Although in the bibliography the ARD has received most of the attention, the primary sources of toxicity in RD phenomena are commonly metals. Based on the spectroscopic data the risks associated to the presence of such

Horrela, azpimarratzekoa da metaletan aberatsa den AD oreka kimiko termodinamikoaren bidez ere azter daitekeela. 6.9 Irudiak jatorrizko mineralaren meteorizazioa erakustez gain, tokiko ingurumen-baldintzetan AD guneetan definitutako metal disolbatuen portaera gertagarriena zein izan daitekeen ere iradokitzen du. Fenomenoa ADA zein ADN izan, aztertutako sisteman neutralizatzeko gaitasuna nahikoa ez denean, lixibiazio-ahalmena garrantzitsua dela erakusten dute simulazioen emaitzek.

6.3.5 Osasun-arriskuen ebaluazioa.

Emaitzek aztertutako meatzaritzako hondakin-materialek ADko lixibiazio metaliko toxikoa eta ingurumen-inpaktua izan dezaketela erakusten dute. Hala eta guztiz ere, baso-bidexketan betegarri gisa duten erabilera arduragabeak kutsadura metalikoa hedatzeko balio izan du meatze-jarduerak berak zuzenean ukitzen ez dituen eremuetan. Jarraitutako prozedura analitikoan oinarrituta, ondoriozta daiteke osasun-arriskuei buruzko informazio gehiago dagoela.

Bibliografian ADAk arreata gehiena jaso badu ere, AD fenomenoaren toxikotasun-iturri nagusiak metalak eta metaloideak izan ohi dira. Datu espektroskopikoetan oinarrituta, elementu horien presentziari lotutako arriskuak honela defini

elements can be defined as:

- Metal concentration in soils: A wide array of the elements found by μ -ED-XRF is hazardous for human beings (carcinogenic and adverse non-cancer effects) and the environment (related with the alteration of the ecosystems). For instance, metals such as Zn, Cu, Co, Mn, and Pb are micronutrients and therefore necessary in trace amounts, but toxic in elevated amounts, while others like Cd, Hg and As, are toxic at low levels³⁹. Thus, since plant uptake can introduce them into the food chain, this land must be considered as inappropriate for both agriculture and grazing.
- Particle size of the metal-bearing minerals: As stated before, such property is important to the RD generation potential, but also because of its implications for human health. Indeed, due to the physical erosion of the waste material (primary minerals) or reprecipitation of the dissolved phases (secondary phases), the particle size is so significantly decreased that can be easily breathed. Depending on the particle size (the smaller the more dangerous) and the chemical stability (soluble or not in body fluids) the risk for humans is variable⁴⁰.
- Metal mobility: The high level of elements identified by μ -ED-XRF and the huge amount of soluble minerals found by Raman spectroscopy, gave a clue about the important metal-metalloid

daitezke:

- Lurzoruetako metal-kontzentrazioa: μ -ED-XRF bidez aurkitutako elementuen multzo zabal bat arriskutsuak da gizakientzat (kantzerigenoak eta minbizia eratzen ez duten baina aurkako efektuak dituztenak) eta ingurumenarentzat (ekosistemen aldaketarekin lotutakoak). Kasurako, Zn, Cu, Co, Mn, edo Pb bezalako metalak oligoelementuak dira eta, hortaz, traza mailan beharrezkoak. Baina kontzentrazio-maila batetik aurrera, toxiko bihurtzen dira. Cd, Hg eta As bezalako beste elementu batzuk aldiz, kontzentrazio txikietan egonda ere toxikoak dira³⁹. Horrela, landareak xurgatuta elika-katean sar daitezkeenez, lur hau desegokitzat jo behar da, bai nekazaritzarako, bai abeltzaintzarako.
- Metalezko mineralen partikulen tamaina: Aurretiaz esan bezala, ezaugarri horiek garrantzitsuak dira AD sortzeko gaitasuna izateko, baina baita giza osasunean dituen inplikazioengatik ere. Hain zuzen ere, hondakin materialen meteorizazio fisikoaren ondorioz (mineral primarioak) edo disolbatutako faseen (mineral sekundarioak) prezipitazioaren ondorioz, partikulen tamaina hain da nabarmenki murriztua, non erraz arnas daitezkeen. Partikulen tamainaren (zenbat eta txikiagoa izan, orduan eta arriskutsuagoa) eta egonkortasun kimikoaren arabera (gorputzeko jariakinetan disolbagarria den edo ez) gizakiarengan eragin ditzaketen kalteak aintzat hartu behar dira⁴⁰.
- Mugikortasun metalikoa: μ -ED-XRFk identifikatutako elementu kopuru anitzak eta Raman espektroskopiak aurkitutako mineral disolbagarrien kopuru handiak, gainazaleko

content that these runoff waters may have. Based on this spectroscopic information, it can be estimated that the concentrations of hazardous elements may probably exceed the concentrations indicated in the Environmental Quality Standards of the EU applicable to superficial waters. In fact, since downhill the area of study several vegetable gardens and grazing lands are found, the risk associated to the dissolved metals and metalloids should be taken into consideration. Thus, it can be said that the use of these runoff waters is aprioristically inappropriate for both human purposes (i.e., drinking water, shower, orchard irrigation) or drinking trough for animals.

Based on these considerations, it can be said that inhalation and dermal uptake are both exposure routes, but ingestion can be considered as the biggest contributor in the studied RD zones. Some health endpoints related with the hazardous metals and metalloids found in this research, can be highlighted such as several types of cancers or early disturbances of different functions (renal, reproductive, etc.), among others.

6.4 CONCLUSIONS.

The formation of RD, mainly the ARD, and the contaminants associated with it has been described as the largest environmental problem facing the mining industry. However, every mine site has unique geological and environmental conditions that vary widely, which is an important consideration in RD regulation. Thus, universal rules for impact prevention are not practical for metal leaching RD since they would be unnecessarily restrictive at most mine sites but would not be sufficiently rigorous to prevent all

isurketa-ur hauek izan dezaketen metal-metaloide kopuruaren inguruko pista bat eman zuten. Informazio espektroskopiko horretan oinarrituta, estima daiteke elementu arriskutsuen kontzentrazioek, ziurrenik, azaleko urei aplikatu beharreko EBko Ingurumen Kalitatearen Arauetan adierazitako kontzentrazioak gaindi ditzaketela. Hortaz, maldan behera hainbat landare baratze eta artzaintza lur aurkitzen direnez, metal disolbatuen eta metaloideen arriskua kontuan hartu beharra legoke (uraskak, baratzen ureztatzea, eta abar).

Horiek guztiak kontuan hartuta, esan daiteke arnastea eta dermisa esposizio-bideak direla, baina aztertutako ADko eremuetan irenstea dela ekarlerik handiena. Ikerketa honetan aurkitutako metal eta metaloide arriskutsuekin erlazionatuta dauden hainbat minbizi mota edo osasun-funtzio desberdinen (giltzurrunekoak, ugalketakoak, eta abar) asaldura goiztiarrak ugariak dira, besteak beste.

6.4 ONDORIOAK.

ADren eraketa, batez ere ADA, eta horri lotutako kutsatzaileak, meatzaritzak duen ingurumen-arazorik handiena bezala deskribatu da. Hala ere, meategi bakoitzak asko aldatzen diren baldintza geologiko eta ingurumen baldintza bereziak ditu, eta hori Errege Dekretuaren araudian kontuan hartzekoa da. Horrela, eragina prebenitzeko arau unibertsalak ez dira praktikoak AD inguruetakoa metalezko lixibiatuen kasurako. Izatez, meategi gehienetan murriztaileak izango lirateke, baina ez lirateke behar bezain zorrotzak izango kasu

the conditions that could threaten the environment in each case.

Many of the prediction methods study the leaching behaviour of these systems by destructive analytical processes that apply several chemical reagents. Therefore, the alternative approach taken in the present work to evaluate metal leaching RD on a spectroscopic basis, which avoids the use of reagents as well as the further management of the new liquid samples generated, has been proved useful. In fact, the combination of onsite spectroscopic techniques for the identification of hot spots with the offsite SCA measurements for the morphological, elemental, and molecular analysis of the samples proved to be a good analytical approach to conclude that metals are the main environmental issues at this site, especially metals concentrated in the fine-grained fraction of dust/soils. In fact, they helped to define the presence of 2 types of metal rich RD: ARD and NRD.

The analytical approach here exposed is based on green instrumental measurements without requiring physical separation of the components. Thus, providing benefits compared with destructive methods in terms of reagent consumed, sample handling and speed of analysis. Furthermore, since the methodology followed does not only give information about the environmental hazard, but also the health hazard derived from the unconscious use of the contaminated material, it can be concluded that the global analysis of the RD phenomenon is better and more accurate.

To sum up, it should be highlighted that although our understanding of metal rich RD is far from

bakoitzean ingurumena mehatxa dezaketen baldintza guztiak saihesteko.

Iragarpen metodo askok sistema hauen lixibiazio-portaera aztertzen dute hainbat errektibo kimiko aplikatzen dituzten prozesu analitiko suntsitzaileen bidez. Horregatik, lan honetan hartutako irizpide alternatiboa ADetako metalezko lixibiatuen ebaluatze espektroskopikoa egitea izan da, errektiboen erabilerak dakartzan erdibideko kutsatzaileen eraketa saihesteko. Alde batetik landako teknika espektroskopikoen bidezko gune arriskutsuen identifikazioa egiteak, eta bestetik, laborategian SCA bidezko azterketa morfologiko, elementala eta molekularra egiteak, konbinazio oso erabilgarria suertatu da beste behin zonaldeko ingurumen-arazo nagusia meategiko metalen eta metaloideen eskutik zetozela zehazteko, batez ere hautsaren/lurraren zati xeheetan dauden metal kontzentratuetatik. Izan ere, metaletan aberatsak diren 2 AD mota zehazten lagundu zuten: ADA eta ADN.

Hemen azaldutako ikuspegi analitikoa neurri instrumental berdeetan oinarritzen da, horretarako osagaien banaketa fisikoaren beharrianik izan gabe. Horrela, metodo suntsitzaileen aldean onurak ematen dira kontsumitutako errektiboari, laginen manipulazioari eta analisiaren abiadurari dagokienez. Gainera, erabilitako metodologiak ingurumen-arriskuari buruzko informazioa emateaz gain, material kutsatuaren erabilera inkontzientetik eratorritako osasun-arriskuari buruzkoa ere ematen duenez, ondoriozta daiteke AD fenomenoaren analisi globala hobea eta zehatzagoa dela.

Laburbilduz, nabarmendu behar da metaletan aberatsa den ADren gure ulermena guztiz osoa ez

complete, the available migration prediction tools combined with a well-informed and cautious approach should allow mines with a potential for RD to attain a satisfactory degree of environmental quality minimize the liability and risk. Nonetheless, the application of simulation programs that, based on chemical reactivity, study the behaviour of the different results obtained, has proved to provide new insight and complementary information that helps to enhance the knowledge about (1) the RD and (2) the risk associated with the wide distribution of the metal-leaching derived thereof.

bada ere, eskura ditugun migrazio-prozesuen aurreikuspeneko tresnek, ikuspegi ondo informatuarekin eta zuhurrarekin konbinatuta, aukera eman behar lieketela ADrako potentziala duten meategiei ingurumen-kalitatearen maila egokia lortzeko eta erantzukizuna eta arriskua txikiagotzeko. Aitzitik, errektibotasun kimikoan oinarrituta lortutako emaitzen portaera aztertzen duten simulazio-programen aplikazioak agerian utzi du ikuspegi berria eta informazio osagarria ematen duela (1) AD fenomenoez eta (2), libixiatu metalikoaren banaketa zabalari lotutako arriskuaz.

REFERENCES. / ERREFERENTZIAK.

- (1) Gustin, M. S.; Lindberg, S. E.; Weisberg, P. J. *App. Geochem.* 2008, 23, 482-493
- (2) Yesilonis, I. D.; Pouyat, R. V.; Neerchal, N. K. *Environ. Poll.* 2008, 156, 723-731.
- (3) Dragović, S.; Mihailović, N.; Gajić, B. *Chemosph.* 2008, 72, 491-495.
- (4) Clemente, R.; Dickinson, N. M.; Lepp, N. W. *Environ. Poll.* 2008, 155, 254-261.
- (5) Rashes, M.N. *J. Hazard. Mat.* 2010, 178, 739-746.
- (6) Walna, B.; Siepak, M. *Environ. Monit. Assess.* 2012, 184, 3315-3340.
- (7) Li, Z.; Ma, Z.; van der Kuijp, T. J.; Yuan, Z.; Huang, L. *Sci. Tot. Environ.* 2014, 468-469, 843-853.
- (8) Hung, M. L.; Wu, S. Y.; Chen, Y. C.; Shih, H. C.; Yu, Y. H.; Ma, H. W. *J. Hazard. Mat.* 2009, 172, 316-323.
- (9) Macías, F.; Caraballo, M. A.; Nieto, J. M. *J. Hazard. Mat.* 2012, 229-230, 107-114.
- (10) Passariello, B.; Giuliano, V.; Quaresima, S.; Barbaro, M.; Caroli, S.; Forte, G.; Carelli, G.; Iavicoli, I. *Microchem.* 2002, 73, 245-250.
- (11) Gemici, U. *Environ. Monit. Assess.* 2008, 147, 93-106.
- (12) Sadler, P. J. K. *Geol. Soc. Spec. Publi.* 1998, 128, 101-120.
- (13) Kwong, Y. T. J.; Whitley, G.; Roach, P. *Appl. Geochem.* 2009, 24, 221-231.
- (14) George, P.; Christopher, H.; Stephen, R. *Internal. Mine Water Assoc. Annual Confer., Golden, CO, United States.* 2013, 1, 493-498.
- (15) Environmental Protection Agency. *Abandoned mine site characterization and cleanup handbook.* Ed. US-EPA, USA. 2000, 129 pp.
- (16) Parbhakar-Fox, A. K.; Edraki, M.; Hardie, K.; Kadletz, O.; Hall, T. *Geochem. Explo.* 2014, 137, 11-28.
- (17) Gray, N. F. *Environ. Geol.* 1997, 30, 62-71.
- (18) Rimstidt, J. D.; Vaughan, D. J. *Geochim. et. Cosmochim. Act.* 2003, 67, 873-880.
- (19) Munk, L. A.; Faure, G.; Pride, D. E.; Bigham, J. M. *Appl. Geochem.* 2002, 17, 421-430.
- (20) Galan, E.; Carretero, M. I.; Fernandez-Caliani, J. C. *Clay Min.* 1999, 34, 99-108.
- (21) Sherlock, E. J.; Lawrence, R. W.; Poulin, R. *Environ. Geo.* 1995, 25, 43-54.
- (22) Majzlan, J.; Lalinská, B.; Chovan, M.; Bläß, U.; Brecht, B.; Göttlicher, J.; Steininger, R.; Hug, K.; Ziegler, S.; Gescher, J. *Amer. Mineralogist.* 2011, 96, 1-13.
- (23) Larios, R.; Fernandez-Martinez, R.; Silva, V.; Loredó, J. Rucandio, I. *J. Environ. Monit.* 2012, 14, 531-5-54.
- (24) Nordstrom, D. K. *Appl. Geochem.* 2011, 26, 1777-1791.
- (25) Environmental Protection Agency. *Technical document. Acid Mine Drainage Prediction.* Ed. US-EPA, USA. 1994, 52 pp.
- (26) Shu, W. S.; Ye, Z. H.; Lan, C. Y.; Zhang, Z. Q.; Wong, M. H. *Environ. Internal.* 2001, 26, 389-394.
- (27) Nieto, J. M.; Sarmiento, A. M.; Olías, M.; Canovas, C. R.; Riba, I.; Kalman, J.; Delvalls, T. A. *Environ. Internal.* 2007, 33, 445-455.
- (28) Plante, B.; Bussiere, B.; Benzaazoua, M. *J. Geochem. Explor.* 2014, 137, 37-47.
- (29) Bouzazhah, H.; Benzaazoua, M.; Bussiere, B.; Plante, B. *Mine Wat. & Environ.* 2014, 33, 54-65.
- (30) Montero, I. C.; Brimhall, G. H.; Alpers, C. N.; Swayze, G. A. *Chem. Geo.* 2005, 215, 453-472.
- (31) Sracek, O.; Choquette, M.; Gélinas, P.; Lefebvre, R.; Nicholson, R.V. *J. Contam. Hydro.* 2004, 69, 45-71.
- (32) Parbhakar-Fox, A.; Lottermoser, B.; Bradshaw, D. *Miner. Engin.* 2013, 52, 111-124.
- (33) Dold, B.; Fontboté, L. *J. Geochem. Explor.* 2001, 73, 3-55.
- (34) Courtin-Nomade, A.; Bril, H.; Néel, C.; Lenain, J.F. *Appl. Geochem.* 2003, 18, 395-408.
- (35) Goienaga, N.; Arrieta, N.; Carrero, J. A.; Olivares, M.; Sarmiento, A.; Martinez-Arkarazo, I.; Fernandez, L. A.; Madariaga, J. M. *Spectrochim. Act. A.* 2011, 80, 66-74.
- (36) GARD Guide. <http://gardguide.com> version number 0.8, Last updated December 13, 2010. Property of the International Network for Acid Prevention (INAP), Canada.
- (37) *XII Congreso Español de sedimentología. Simposios II.* Leioa-Bilbao, 18--20 de septiembre 1989. Ed. Robles, S.; García-Mondéjar, J., Garrote, A., Bilbao, España. 1989, 336 pp.
- (38) Molina, R. M.; Schaidler, L. A.; Donaghey, T. C.; Shine, J. P.; Brain, J. D. *Environ. Poll.* 2013, 182, 217-224.
- (39) Lokeshappa, B.; Shivpuri, K.; Tripathi, V. *Food & Publ. Health.* 2012, 2, 24-29.

- (40) Goienaga, N.; Sarmiento, A.; Olivares, M.; Carrero, J. A.;
Fernández, L. A.; Madariaga, J. M. *Anal. Chem.* 2013, 85,
7173-7181

Chapter 7 / 7. Kapituluua

ATMOSPHERE: METAL-RICH
PARTICULATE MATTER. /

ATMOSFERA: METALETAN ABERATSA
DEN MATERIAL PARTIKULATUA.

"Imagination is more important than knowledge. Knowledge is limited. Imagination encircles the world."

Albert Einstein (1879-1955).

7.1 INTRODUCTION.

In recent decades, air quality has become a very important concern as more and more studies have shown the great impact of atmospheric pollution on the environment (i.e., effects on agricultural and natural ecosystems), global climate change, and human health¹. Thus, air pollution has been one of Europe's and US's main political concerns since the late 1970. The European Union policy on air quality aims to develop and implement appropriate instruments to improve air quality. The control of emissions from mobile sources, improving fuel quality and promoting and integrating environmental protection requirements into the transport and energy sector are part of these aims. Background information on pollutants and their effects on health can be found in the Air Quality Guidelines of the World Health Organization (WHO)² and information on other air pollution effects and data (maps, emissions, etc.) can be obtained from the European Environmental Agency (EEA)³. While in the U.S. the Clean Air Act set National Ambient Air Quality Standards (NAAQS) for six pollutants⁴, the EU has developed an extensive body of legislation which establishes the health-based standards and objectives for a larger number of pollutants³ in air included in Table 7.1.

7.1 SARRERA.

Azken hamarkadetan, airearen kalitatea oso kezka garrantzitsua bihurtu da ; izan ere, gero eta gehiago dira atmosferaren kutsadurak ingurumenean (hau da, nekazaritza- eta natura-ekosistemetan), klima-aldaketa globalean eta giza osasunean eragin handia duela frogatzen duten azterlanak¹. Gauzak horrela, kutsadura atmosferikoa Europako eta Estatu Batuetako kezka politiko nagusietako bat izan da 1970eko amaieratik. Europar Batasunak airearen kalitatearen arloan duen politikaren helburua da hura hobetzeko tresna egokiak garatzea eta aplikatzea. Helburu horien artean daude iturri mugikorretatik datozen isuriak kontrolatzea, erregaien kalitatea hobetzea eta garraioaren eta energiaren sektorean ingurumena babesteko baldintzak sustatzea eta integratzea. Kutsatzaileei eta horiek osasunean dituzten ondorioei buruzko oinarritzko informazioa aurki daiteke Osasunaren Mundu Erakundearen (OME) airearen kalitateari buruzko jarraibideetan², eta Europako Ingurumen Agentzian (EIA) kutsadura atmosferikoaren beste ondorio eta datu batzuei buruzko informazioa lor daiteke (mapak, emisioak, etab.)³. Estatu Batuetan, Aire Garbiaren Legeak Giroko Airearen Kalitateari buruzko Arau Nazionalak (GAKAN) ezartzen ditu sei kutsatzailerentzat⁴. Europar Batasunak, berriz, lege-multzo zabal bat garatu du, zeinak 7.1 Taulan biltzen diren airearen kutsatzaile kopuru handiago batentzat osasunean oinarritutako estandarrak eta helburuak ezartzen dituena³.

Table 7.1 Health based standards and objectives of pollutants in air established by the E.U.³ / **7.1 Taula** EBak osasunean oinarritutako aireko kutsatzaileen estandarrek eta helburuak³.

Pollutant / Kutsatzailea	Concentration / Kontzentrazioa	Averaging period / Batezbesteko aldia	Legal nature (entered into force) / Izaera juridikoa (indarrean)	Permitted exceedances each year / Urtean baimendutako gehiegizkoa
<i>Fine particles (PM_{2.5}) / Partikula Meheak (PM_{2.5})</i>	25 µm/m ³ (c)	1 year / Urte 1	TV 1.1.2010, LV 1.1.2015	n.a. / e.e.
<i>Sulphur Dioxide (SO₂) / Sufre Dioxidoa (SO₂)</i>	350 µm/m ³	1 hour / Ordu 1	LV 1.1.2005	24
	125 µm/m ³	24 hours / 24 ordu	LV 1.1.2005	3
<i>Nitrogen Dioxide (NO₂) / Nitrogeno Dioxidoa (NO₂)</i>	200 µm/m ³	1 hour / Ordu 1	LV 1.1.2010	18
	40 µm/m ³	1 year / Urte 1	LV 1.1.2010 (a)	n.a. / e.e.
	50 µm/m ³	24 hours / 24 ordu	LV 1.1.2005 (b)	35
<i>PM₁₀</i>	40 µm/m ³	1 year / Urte 1	LV 1.1.2005 (b)	n.a. / e.e.
<i>Lead (Pb) / Beruna (Pb)</i>	0.5 µm/m ³	1 year / Urte 1	LV 1.1.2005 (or 1.1.2010 in the immediate vicinity of specific, notified industrial sources; a 1.0 µg/m ³ LV applied from 1.1.2005 to 31.12.2009)	n.a. / e.e.
<i>Carbon Monoxide (CO) / Karbono Monoxidoa (CO)</i>	10 mg/m ³	Maximum daily 8 hour mean / Gehienez 8 ordu egunean	LV 1.1.2005	n.a. / e.e.
<i>Benzene / Bentzenoa</i>	5 µg/m ³	1 year / Urte 1	LV 1.1.2010 (b)	n.a. / e.e.
<i>Ozone (O₃) / Ozonoa (O₃)</i>	120 µg/m ³	Maximum daily 8 hour mean / Gehienez 8 ordu egunean	TV 1.1.2010	25 days averaged over 3 years / 25 eguneko batezbestekoa 3 urtetan
<i>Arsenic (As) / Artsenikoa (As)</i>	6 ng/m ³	1 year / Urte 1	TV 31.12.2012	n.a. / e.e.
<i>Cadmium (Cd) / Kadmioa (Cd)</i>	5 ng/m ³	1 year / Urte 1	TV 31.12.2012	n.a. / e.e.
<i>Nickel (Ni) / Nikela (Ni)</i>	20 ng/m ³	1 year / Urte 1	TV 31.12.2012	n.a. / e.e.
<i>Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) / Hidrokarburo aromatiko poliziklikoak (HAP)</i>	1 ng/m ³ (expressed as concentration of Benzo(a)pyrene) / (Benzo(a)pireno kontzentrazio gisa adierazia)	1 year / Urte 1	TV 31.12.2012	n.a. / e.e.

TV: Target Value; LV: Limit Value / TV: Xede-balioa; LV: Muga-balioa

(a) Under the new Directive the Member State can apply for an extension of up to five years (i.e., maximum up to 2015) in a specific zone. Request is subject to assessment by the Commission. In such cases within the time extension period the LV applies at the level of the LV + maximum margin of tolerance (48 µg/m³ for annual NO₂ LV). / (a) Zuzentarau berriaren arabera, estatu kideak bost urtera arteko luzapena eska dezake (hau da, gehienez 2015era arte) eremu jakin batean. Eskaera Batzordeak ebaluatu behar du. Kasu horietan, denbora-luzapenaren barruan, LV + tolerantzia-marjina maximoa aplikatzen da. (48 µg/m³ urteko NO₂-aren LVrako).

(b) Under the new Directive the Member State was able to apply for an extension until three years after the date of entry into force of the new Directive (i.e., May 2011) in a specific zone. Request was subject to assessment by the Commission. In such cases within the time extension period the LV applies at the level of the LV + maximum margin of tolerance (35 days at 75 µg/m³ for daily PM₁₀ LV, 48 µg/m³ for annual PM₁₀ LV). / (b) Zuzentarau berriaren arabera, estatu kideak luzapen bat eskatu ahal izan zuen Zuzentarau berria indarrean sartu eta hiru urtera arte (hau da, 2011ko maiatza), eremu jakin batean. Batzordeak eskaera aztertu zuen. Kasu horietan, denbora-luzapenaren barruan, LV aplikatzen da LV mailan + tolerantzia-marjina maximoa (35 egun 75 g/m³ eguneko PM₁₀ LVrako, 48 µg/m³ urteko PM₁₀ LVrako).

(c) Standard introduced by the new Directive. / (c) Zuzentarau berriak ezarritako estandarra.

Vehicles, industry, agriculture, and homes are contributing to air pollution in Europe. Despite falling emission levels and reductions of some air pollutant concentrations in recent decades, the

Ibilgailuek, industriak, nekazaritzak eta etxeek atmosfera kutsatzen laguntzen dute Europan. Azken hamarkadetan emisio-mailak jaitsi diren arren, eta kutsatzaile atmosferikoen kontzentrazio

report on air quality in 2013⁵ and 2014⁶ demonstrates that Europe's air pollution problem is far from solved. Two specific pollutants, ground-level ozone (O₃), and particulate matter (PM), continue to be a source of breathing problems, cardiovascular disease, and shortened lives. In fact, according to this study, between 2009 and 2011, up to 98% of city dwellers were exposed to ozone (O₃) levels above WHO guidelines and 96% were exposed to fine particulate matter (PM_{2.5}) (the EU limits are in certain cases less strict than WHO guidelines).

7.1.1 Basic overview of aerosols.

Unlike other gas-phased air pollutants (i.e., O₃, CO, SO_x, NO_x, organic pollutants), PM has not a specific chemical entity. Airborne PM is a very complex and heterogeneous mixture of particles, composed of a broad class of chemically and physically diverse substances that are changeable in size, chemical composition, formation, origin, lifetimes in the atmosphere, and concentration are variable across space and time^{7,8} (see Table 7.2)

The diameter of atmospheric PM ranges from nanometres (nm) to tens of microns (µm) and they can be catalogued by size following different conventions⁹ (see Figure 7.1). However, it is convenient to classify particles by their aerodynamic properties because¹⁰:

- a. These properties govern the transport and removal of particles from the air.
- b. They also govern their deposition within the respiratory system.
- c. They are associated with the chemical

batzuk murriztu diren arren, 2013ko eta 2014ko airearen kalitateari buruzko txostenak erakusten du Europako kutsadura atmosferikoaren arazoa konpontzetik oso urrun dagoela^{5,6}. Bi kutsatzaile zehatzek, ozono troposferikoak (O₃) eta material partikulek (MP), arnasketa-arazoen, gaixotasun kardiobaskularren eta bizitzaren laburtzearen iturri izaten jarraitzen dute.. Izan ere, ikerketa horren arabera, 2009 eta 2011 artean, hirietako biztanleen % 98a OMEren jarraibideetatik gorako ozono-mailen (O₃) eraginpean zeuden, eta % 96 partikula finen (PM_{2,5}) eraginpean (EBren mugak, batzuetan, ez dira OMEren jarraibideak bezain zorrotzak).

7.1.1 Aerosolen ikuspegi orokorra

Gas-fasean dauden beste kutsatzaile atmosferiko batzuek ez bezala (hau da, O₃, CO, SO_x, NO_x kutsatzaile organikoak), MPEk ez dute entitate kimiko espezifikorik. Airean dagoen MPa partikulen nahasketa oso konplexua eta heterogeneoa da, substantzia kimiko eta fisiko askotarikoen mota zabal batez osatua. Substantzia horiek aldakorrek dira tamainari, osaera kimikoari, eraketari, jatorriari eta atmosferako biziraupenei dagokienez, eta haien kontzentrazioa aldakorra da espazioan eta denboran zehar^{7,8} (ikusi 7.2 Taula).

MP atmosferikoen diametroa nanometroen (nm) eta hamarnaka mikren (µm) artekoa da, eta hainbat konbentzioren arabera katalogatu daitezke⁹ (ikusi 7.1 Irudia). Hala ere, partikulak beren propietate aerodinamikoaren arabera sailkatzea komeni da, arrazoi hauengatik¹⁰:

- a. Propietate horiek airearen partikulen garraioa eta deuseztatpena arautzen dute.
- b. Arnasketa-sisteman duten kokapena ere zuzentzen dute.
- c. Partikulen konposizio kimikoarekin eta iturriekin

composition and sources of particles.

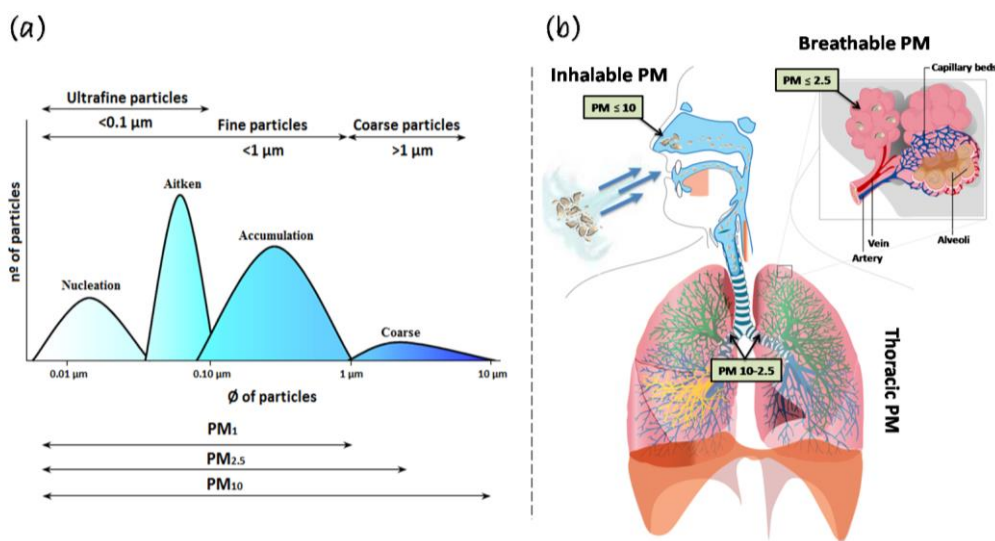


Figure 7.1 Approaches used by aerosol scientists in the classification of PM by size (a) Mode classification⁹; (b) Occupational health sizes and size-selective sampling with health significance. / **7.1 Irudia.** Aerosolen zientzialariek MParen tamainaren araberako sailkapenean erabilitako ikuspegiak: (a) Moduaren araberako sailkapena⁹; (b) Osasunean duen garrantziagatik osasun okupazionalaren tamainak eta tamainaren araberako laginketa selektiboa.

These properties are conveniently summarized by the aerodynamic diameter that is the size of a unit-density sphere with the same aerodynamic characteristics. This way PM, either in solid or liquid form, are sampled and categorized based on their aerodynamic diameter, usually called simply the particle size into these groups (summarized in Figure 7.1b):

- i. PM < 100 μm also called *inhalable* since they can easily enter the nose and mouth.
 - ii. PM < 10 μm (PM₁₀) labelled as *fine* in Europe. Also called *thoracic* since they can penetrate deep in the respiratory system.
 - iii. PM < 4 μm often called *breathable* because they are small enough to pass completely through the respiratory system and enter the bloodstream.
 - iv. PM < 2.5 μm (PM_{2.5}) labelled *fine* in the U.S.
 - v. PM < 0.1 μm (PM_{0.1}) called *ultrafine*.
- It should be pointed that the name of the

lotuta daude.

- i. MP < 100 μm sudurretik eta ahotik erraz sar daitezkeenez *inhalagarri* ere esaten zaie.
- ii. MP < 10 μm (MP₁₀) Europan fin gisa etiketatuta. *Torazikoak* ere esaten zaie, arnasketa-sisteman sakon sar baitaitezke.
- iii. MP < 4 μm askotan *arnasgarriak* esaten zaie, arnasketa-sistema erabat zeharkatzeko eta odol-korrontean sartzeko bezain txikiak direlako.
- iv. MP < 2,5 μm (MP_{2.5}) AEBetan *fin* edo *mehe* izendatutakoak.
- v. MP < 0,1 μm (MP_{0.1}) *ultrafinak* deituak. Aipatzekoa da maila granulometriko jakin

particles included in certain granulometric ranges varies by field of study, either in atmospheric sciences or epidemiology and air quality. Thereby, in atmospheric sciences those particles of diameter $< 1 \mu\text{m}$ are called *fine particles*, whereas this definition in epidemiology encompasses the particles of diameter $< 2.5 \mu\text{m}$.

Thus, the characterization of the fine fractions of PM (PM_{10} , $\text{PM}_{2.5}$, and $\text{PM}_{0.1}$) represents an interesting field of investigation¹⁰⁻¹². Many time-series studies have shown that air pollution PM is associated with an increased risk of diseases and even death from cardiovascular and/or respiratory causes in both Europe and the US¹³⁻¹⁵. Specially, ultra-fine PM which provides high surface area-to-volume ratios may lead to higher toxicity of human health because it is able to go deeper into the human respiratory track^{16,17}. Consequently, PM size has commonly been the metric most used in epidemiology to assess PM-related health effects¹⁸.

batzuetan sartutako partikulen izena aldatu egiten dela azterketa-eremuaren arabera, dela zientzia atmosferikoetan, dela epidemiologian eta airearen kalitatean. Hala, atmosferako zientzietan partikula finak $< 1 \mu\text{m}$ diametrokoak dira, eta epidemiologian, berriz, $< 2,5 \mu\text{m}$ diametroko partikulak.

Beraz, MParen (MP_{10} , $\text{MP}_{2,5}$ eta $\text{MP}_{0,1}$) zati finen karakterizazioak ikerketa-eremu interesgarria adierazten du¹⁰⁻¹². Denborazko serieen ikerketa ugarik frogatu dutenez, MPak eragindako kutsadura atmosferikoa gaixotasun eta heriotza arrisku handiagoarekin lotuta dago, bai European, bai AEBetan¹³⁻¹⁵. Bereziki, partikula ultrafinak, azalera/bolumen erlazio handia dutenak, toxikoagoak izan daitezke gizakien osasunerako, sakonago sartzen baitira arnasbideetan^{16,17}. Ondorioz, MParen tamaina izan da, oro har, epidemiologian gehien erabili den metrika, MParekin lotutako osasunaren gaineko ondorioak ebaluatzeko¹⁸.

Table 7.2 Comparison of ambient fine (ultrafine plus accumulation-mode) and coarse particles ⁹. / **7.2 Taula** Inguruko partikula finen (ultrafinak eta metatzeko modua) eta lodien konparazioa ⁹.

	Fine / Fina		Coarse / Lodia
	Ultrafine / Ultrafinak	Accumulation / Metaketa	
<i>Formation processes: / Formakuntza-prozesuak:</i>	Combustion, high-temperature processes, and atmospheric reactions / Errekuntza, tenperatura altuko prozesuak eta erreakzio atmosferikoak		Break-up of large solids/droplets / Hautsi solido handiak/tantak
<i>Formed by / Hauek eratua</i>	<ul style="list-style-type: none"> - Nucleation / Nukleazioa - Condensation / Kondentsazioa - Coagulation / Koagulazioa 	<ul style="list-style-type: none"> - Condensation / Kondentsazioa - Coagulation / Koagulazioa - Reaction of gases in or on particles / Gasen erreakzioa partikuletan edo partikuletan - Evaporation of fog and cloud droplets in which gases have dissolved and reacted / Laino eta hodei tanten lurrunketa, non gasak desegin eta erreakzionatu diren 	<ul style="list-style-type: none"> - Mechanical disruption (crushing, grinding, abrasion of surface) / Alterazio mekanikoa (birrintzea, ehotzea, gainazala urratzea) - Evaporation of sprays / Espraien ebaporazioa - Suspension of dusts / Hautsen esekidura - Reactions of gases in or on particles / Gasen erreakzioak partikuletan edo partikuletan
<i>Composed of / Hauek osatzen dute</i>	<ul style="list-style-type: none"> - Sulphate / Sulfatoa - Elemental carbon / Oinarrizko karbonoa - Metal compounds / Konposatu metalikoa - Organic compounds with very low saturation vapour pressure at ambient temperature / Konposatu organikoak oso saturazio baxuko lurrun-presioarekin giroko tenperaturan 	<ul style="list-style-type: none"> - Sulphate, nitrate, ammonium, and hydrogen ions / Sulfatoa, nitratoa, amonioa eta hidrogeno ioiak - Elemental carbon / Oinarrizko karbonoa - Large variety of organic compounds / Konposatu organikoen barietate handia - Metals: compounds of Pb, Cd, V, Ni, Cu, Zn, Mn, Fe, etc. / Metalak: Pb, Cd, V, Ni, Cu, Zn, Mn, Fe eta abarren konposatuak. - Particle-bound water / Partikulei lotutako ura 	<ul style="list-style-type: none"> - Suspended soil or street dust / Esekikako zorua edo kaleko hautsa - Fly ash from uncontrolled combustion of coal, oil, and wood / Ikatza, olio eta egurra kontrolik gabe erretzeagatik errauts hegalaria - Nitrates/chlorides/sulphates form HNO₃/HCl/SO₂ reactions with coarse particles / Nitratok/kloruroek/sulfatoek HNO₃/HCl/SO₂ erreakzioak sortzen dituzte partikula lodiekin. - Oxides of crustal elements (Si, Al, Ti, Fe) / Azaleko elementuen oxidoak (Si, Al, Ti, Fe) - CaCO₃, CaSO₄, NaCl, sea salt / CaCO₃, CaSO₄, NaCl, itsas gatza - Pollen, mould, fungal spores / Polena, lizuna, esporea fungikoak - Plant and animal fragments / Landareen eta animalien zatiak - Tire, brake pad, and road wear debris / Gurpila, freno-pastilla eta errepideko arropa detritua
<i>Solubility / Disolbagarritasuna</i>	Probably less soluble than accumulation mode / Ziurrenik ez da metatzeko modua bezain disolbagarria	Largely soluble, hygroscopic, and deliquescent / Neurri handi batean disolbagarria, higroskopikoa eta urbera.	Largely insoluble and non-hygroscopic / Funtsez disolbaezina eta ez higroskopikoa

Table 7.2 (continuation) Comparison of ambient fine (ultrafine plus accumulation-mode) and coarse particles ⁹. / **7.2 Taula (jarraipena)** Inguruko partikula fin (ultra fin eta metaketa-mota) eta lodien konparazioa ⁹.

<i>Sources / Iturriak</i>	<ul style="list-style-type: none"> - Combustion / Errekuntza - Atmospheric transformation of SO₂ and some organic compounds / SO₂ eta konposatu organiko batzuen eraldaketa atmosferikoa - High temperature processes / Tenperatura altuko prozesuak 	<ul style="list-style-type: none"> - Combustion of coal, oil, gasoline, diesel fuel, wood / lkatza, petrolioia, gasolina, gasolioa, egurra. - Atmospheric transformation products of NO_x, SO₂, and organic compounds, including biogenic organic species (e.g., terpenes) / NO_x, SO₂ eta konposatu organikoen eraldaketa atmosferikoa, espezie organiko biogenikoak barne (adib. terpenoak) - High temperature processes, smelters, steel mills, etc. / Tenperatura altuko prozesuak, galdategiak, altzairu-errotak, etab. 	<ul style="list-style-type: none"> - Re-suspension of industrial dust and soil tracked onto roads and streets / Hauts industrialia eta bide eta kaleetako lurra beresekitzea - Suspension from disturbed soil (e.g., farming, mining, unpaved roads) / Zoru nahasitik esekidura (adib., nekazaritza, meatzaritza, asfaltatu gabeko bideak) - Construction and demolition / Eraikuntza eta eraispena - Uncontrolled coal and oil combustion / Kontrolik gabeko ikatz eta olio-errekuntzak - Ocean spray / Esprai ozeanikoa - Biological sources / Jatorri biologikoa
<i>Atmospheric half-time / Batezbesteko denbora atmosferan</i>	Minutes to hours / Minutuetatik-orduetara	Days to weeks / Egunetatik-asteetara	Minutes to hours / Minutuetatik-orduetara
<i>Removal processes / Erauzte-prozesuak</i>	<ul style="list-style-type: none"> - Grows into accumulation mode / Metaketa moduan hazi - Diffuses to raindrops / Euri tantek barreiatuz 	<ul style="list-style-type: none"> - Forms clouds droplets and rain out / Hodei tantak sortzen ditu eta euriz garbitu - Dry deposition / Deposizio lehorra 	<ul style="list-style-type: none"> - Dry deposition by fallout / Deposizio lehor bidez - Scavenging by falling raindrops / Euri-tantek sarraskituz
<i>Travel distance: / Bidaia-distantzia:</i>	< 1 to 10x of Km / < 1-10x Km bitartean	100 to 1000s of Km / 100-1000ka Km bitartean	< 1 to 10s of Km (small size tail, 100s to 1000s in dust storms) / < 1 to 10s of Km (tamaina txikiko atzea, 100ka-1000ka bitartean hauts-ekaitzetan)

The size, shape and composition of PM is determined by its emission sources as well as by chemical reactions within the atmosphere. On the one hand, they can be directly emitted (primary PM) from natural sources or released from anthropogenic sources, which at the same time can be further divided into stationary and mobile sources¹⁹. On the other hand, PM may be formed in the atmosphere (secondary PM) by gas-to-particle adsorption process and complex chemical reactions²⁰, or PM can also be produced from secondary oxidation in transit or be washed out of the atmosphere during precipitation events or dry depositions²¹. Table 7.3 summarizes the natural and anthropogenic sources for the major primary and secondary aerosol constituents.

PM may include a broad variety of chemical species, ranging from metals to organic and inorganic compounds^{22, 23} (Table 7.3). At this point, sulphate, nitrate, ammonium, carbon, organic chemicals, biological material, and metals/minerals generally adsorbed on carbonaceous cores are known to be the major chemical components of atmospheric PM²¹⁻²⁶. Among the inorganic compounds, the most important are the trace elements, which are emitted by various natural and anthropogenic sources (crustal materials, road dust, construction activities, motor vehicles, combustion, incineration, and other industrial activities)²⁷⁻²⁹.

MPen tamaina, forma konposizioa emisio-iturrien eta atmosferan gertatzen diren erreakzio kimikoen arabera dira. Alde batetik, iturri naturalek zuzenean jaulki ditzakete (MP primarioak) edo iturri antropogenikoek aska ditzakete, eta iturri horiek iturri geldikorretan eta mugikorretan bana daitezke¹⁹. Bestalde, MPa atmosferan sor daiteke (MP sekundarioak) gas-partikulen adsortzio-prozesuen eta erreakzio kimiko konplexuen bidez²⁰, edo MPa iragaitzazko oxidazio sekundarioaren bidez ere gerta daiteke, edo atmosferatik kanpo garbitu daiteke prezipitazio-gertaeretan edo deposizio lehorretan²¹. 7.3 Taulak aerosol primarioen eta sekundarioen osagai nagusien iturri naturalak eta antropogenikoak laburbiltzen ditu.

MPak espezie kimiko ugari izan ditzake, metaletatik hasi eta konposatu organiko eta ez-organikoetaraino hedatuz^{22, 23} (7.3 Taula). Puntu honetan, jakina da sulfatoa, nitratoa, amonioa, karbonoa, produktu kimiko organikoak, material biologikoa eta oro har karbono-nukleoetan adsorbatzen diren metalak/mineralak direla atmosferako PMaren osagai kimiko nagusiak²¹⁻²⁶. Konposatu ez-organikoen artean, oligoelementuak dira garrantzitsuenak, hainbat iturri naturalek eta antropogenikok igortzen dituztenak (lurrazaleko materialak, errepideetako hautsak, eraikuntza-jarduerak, ibilgailu motordunak, errektuntzak, errausketak eta beste industria-jarduera batzuk)²⁷⁻²⁹.

Table 7.3 Constituents of atmospheric particles and their major sources ⁹. / **7.3 Taula** Partikula atmosferikoen eratzailak eta bere iturri nagusienak ⁹.

Primary (PM < 2.5 µm) / Primarioak (PM < 2,5 µm)			Primary (PM > 2.5 µm) / Primarioak (PM > 2,5 µm)		Secondary PM Precursors / Bigarren mailako MPen aitzindariak (PM > 2.5 µm) / (PM > 2,5 µm)	
Aerosol sp. / Aerosol espezia	Natural / Naturala	Anthropogenic / Antropogenikoa	Natural / Naturala	Anthropogenic / Antropogenikoa	Natural / Naturala	Anthropogenic / Antropogenikoa
<i>Sulphate (SO₄²⁻) / Sulfatoa (SO₄²⁻)</i>	Sea spray / Itsas espraia	Fossil fuel combustion / Erregai fosilen errekuntza	Sea spray / Itsas espraia	- / -	Oxidation of reduced sulphur gases emitted by the oceans and SO ₂ and H ₂ S emitted by volcanism and forest fires / Ozeanoek eta sumendiek eta baso-suteek isuritako SO ₂ eta H ₂ S sufre-gas murriztuen oxidazioa	Oxidation of SO ₂ emitted from fossil fuel combustion / Erregai fosilen errekuntzatik isuritako SO ₂ oxidazioa
<i>Nitrate (NO₃⁻) / Nitratoa (NO₃⁻)</i>	- / -	Mobile source exhaust / Iturri mugikorreko ihes-hodia	- / -	- / -	Oxidation of NO _x produced by soils, forest fires, and lightning / Lurzoruek, baso-suteek eta tximistek eragindako NO _x en oxidazioa	Oxidation of NO _x emitted from fossil fuel combustion and in motor vehicle exhaust / Erregai fosilen errekuntzatik isuritako NO _x en oxidazioa eta ibilgailu motordunen ihesa
<i>Minerals / Mineralak</i>	Erosion and re-entrainment / Higadura eta errausketa	Fugitive dust from paved and unpaved road dust, agriculture, forestry, construction, and demolition / Hauts iheskorra galtzada zolatu eta asfaltatu gabeetatik, nekazaritzatik, basogintzatik, eraikuntzatik eta eraispenetik	Erosion and re-entrainment / Higadura eta errausketa	Fugitive dust from paved and unpaved road dust, agriculture, forestry, construction, and demolition / Hauts iheskorra galtzada zolatu eta asfaltatu gabeetatik, nekazaritzatik, basogintzatik, eraikuntzatik eta eraispenetik	- / -	-
<i>Ammonium (NH₄⁺) / Amoniakoa (NH₄⁺)</i>	- / -	Mobile source exhaust / Iturri mugikorreko ihes-hodia	- / -	- / -	Emission of NH ₃ from wild animals, and undisturbed soils / Animalia basatien eta arazorik gabeko lurzoruen NH ₃ igorpena	Emission of NH ₃ from motor vehicles, animal husbandry, sewage, and fertilized land
<i>Organic Carbon (OC) / Karbono Organikoa (OC)</i>	Wildfires / Baso-suteak	Prescribed burning, wood burning, mobile source exhaust, cooking, tire wear and industrial processes / Erreketa arautua, egurraren erreketa, iturri mugikorren ihesa, sukaldea, pneumatikoen higadura eta prozesu industrialak	Soil humic matter / Lurreko materia humikoa	Tire and asphalt wear, paved and unpaved road dust / Pneumatikoen eta asfaltoen higadura, zoladura eta zoladurarik gabeko bide-hautsa	Oxidation of hydrocarbons emitted by vegetation (terpenes, waxes), and wildfires / Landareetak isuritako hidrokarburoen oxidazioa (terpeneak, argizariak) eta basoko suteak	Oxidation of hydrocarbons emitted by motor vehicles, prescribed burning, wood burning, solvent use, and industrial processes

Table 7.3 (continuation) Constituents of atmospheric particles and their major sources ⁹. / **7.3 Taula (jarraipena)** Partikula atmosferikoen eraztaileak eta bere iturri nagusienak ⁹.

<i>Elemental Carbon (EC) / Karbono Elemental (EC)</i>	Wildfires / Basasuteak	Mobile source exhaust (mainly diesel), wood biomass burning, and cooking / Iturri mugikorreko ihesa (gasolioa batez ere), egur biomasa erretzea eta sukaldatzea	- / -	Tire and asphalt wear, paved and unpaved road dust / Pneumatikoen eta asfaltoen higadura, zoladura eta zoladurarik gabeko bidehautsa	- / -	-
<i>Metals / Metalak</i>	Volcanic activity / Jarduera bolkanikoa	Fossil fuel combustion, smelting and other metallurgical processes, and brake wear / Erregai fosilen errekuntza, galdaketa eta beste prozesu metalurgiko batzuk, eta galgaren higadura	Erosion, re-entrainment, and organic debris / Higadura, birzentralizazioa eta hondakin organikoak	- / -	- / -	-
<i>Bioaerosols / Bioaerosolak</i>	Viruses and bacteria / Birusak eta bakterioak	- / -	Plant and insect fragments, pollen, fungal spores, and bacterial agglomerates / Landare eta intsektu zatiak, polena, onddo esporak eta bakterio aglomeratuak	- / -	- / -	-

Dash (-) indicates either very minor source or not known sources of component. / Marratxoak (-) oso iturri txikia edo osagaien iturri ez ezagunak adierazten ditu.

PM and related trace metals have been well documented worldwide. They use to constitute a small fraction of PM mass¹⁷. Even though, in general, the health risk from potentially toxic metals in urban soils and street dusts are within acceptable levels^{30,31}, there are some exceptions such as the areas where owing to anthropogenic processes (i.e., mining and smelting plants), metals in PM are often present at concentrations above natural background levels³².

The Basque Country has extensive network of monitoring air quality and, thus, numerous studies have been made in this regard³³⁻³⁶. For instance, Viana et al.³⁶ calculated that in the Basque Country the regional background level of PM₁₀ was lower than in other regions (Table 7.4)³⁶⁻³⁹. But the results of the physic-chemical characterization of PM carried out in 7 stations of air quality control of the Iberian Peninsula and Canary Islands of Figure 7.2 shows that although many were unaccounted, in the Basque Country the PM has an important mineral fraction. Llodio station stood out for two more reasons. On the one hand, still presenting low concentrations in all cases, the values there obtained exceeded several times the average of the other 6 stations. On the other hand, the most abundant were the PM₁, the most dangerous ones. Thus, it could be concluded that this field of study is of great interest in the Autonomous Community of the Basque Country.

PMak eta horiekin lotutako traza-metalak ondo dokumentatuta daude mundu osoan. PM masaren zati txiki bat osatzen dute¹⁷. Oro har, hiri-lurzoruan toxikoak izan daitezkeen metalak eta kaleetako hautsa egotearen ondoriozko osasunerako arriskua maila onargarrien barruan badago ere^{30,31}, badira zenbait salbuespen; esate baterako, prozesu antropogenikoen ondorioz (hau da, meatzaritza- eta galdaketa-instalazioak ondorioz), MPetan dauden metalek hondoko maila naturalak baino kontzentrazio handiagoak izaten dituzten eremuak³².

Euskal Autonomia Erkidegoak airearen kalitatea zaintzeko sare zabala du, eta, horregatik, hainbat ikerketa egin dira horri buruz³³⁻³⁶. Adibidez, Viana eta kideek³⁶ kalkulatu zuten Euskal Herrian MP₁₀-en eskualde-hondoko maila beste eskualde batzuetakoa baino txikiagoa zela (7.4 Taula)³⁶⁻³⁹. Alabaina, 7.2 irudiko Iberiar Penintsulako eta Kanarietako airearen kalitatea kontrolatzeko 7 estaziotan egindako MPen karakterizazio fisiko-kimikoaren emaitzek erakusten dutenez, asko zenbatu ez baziren ere, MPek frakzio mineral garrantzitsua dutela Euskal Herrian. Lodioko meteorologia-estazioa beste bi arrazoirengatik nabarmendu zen. Alde batetik, kasu guztietan kontzentrazio txikiak izan arren, han lortutako balioek hainbat aldiz gainditu zuten beste 6 estazioen batez bestekoa. Bestalde, ugarienak MP₁ izan ziren, arriskutsuenak. Horrenbestez, ondoriozta daiteke azterketa-eremu hori oso interesgarria dela Euskal Autonomia Erkidegoan³⁶.

Table 7.4 Mean annual PM₁₀ ranges (originally TSP, Total Suspended Particles) for the period 1996-2000 (1998-2000) in the Canary Islands) in three areas ³⁶. / **7.4 Taula** Urteko batezbesteko MP₁₀ ratioak 1996-2000 urteetarako (Kanariar Uharteetan kasurako 1998-2000) eta hiru eremutarako (jatorriz GSP, Guztizko Suspenditutako Partikulak) ³⁶.

(µgPM ₁₀ /m ³)	Regional Bck. / Eskualdeko maila	Urban Bck. / Hiriko maila	Urban traffic / Hiriko trafikoa	Industrial / Industria
Basque Country / Euskal Herria	16*	30-31	34-41	43-54
Canary Islands / Kanariar irlak	19	23-29	35-46	41-56
Mediterranean / Mediterranea	16*-20*		38-45	48

* Original PM₁₀ value. Bck.: background. / * PM₁₀ jatorrizko balioa. Bck.: hondoko maila.

The sampling and analysis of PM is difficult by the complexity of the particle size, particle interactions, chemical partitioning, etc. ³⁸. Many of the current sampling methods of airborne PM involve the use of pumps, gravimetric filters, impingers or impact devices, and a wide variety of light- and laser-scattering devices ³⁹⁻⁴². Target sampling methods for PM demand both sampling expertise and complicated sampling equipment such as high-volume pumps, filters, and sorbent cartridges. Long sample collection times and sample preparation times combined with very tedious procedures are obvious disadvantages. In recent years, an increasing concern about PM has favoured a growing number of studies that not only include the measurements of its total elemental concentration but also the determination of its chemical form and composition ⁴³⁻⁵⁴. In fact, the chemical and molecular composition represents a key tool for understanding the origin of PM ⁵⁵ and for characterizing the atmospheric processes in which they are involved ⁵⁶. Furthermore, it may give important information both on PM toxicological and environmental impact and on the mechanisms of PM formation and emission into the atmosphere ⁵⁷.

MParen laginketa eta analisisa zaila da partikularekin tamainaren konplexutasunagatik, partikula interakzioengatik, partizio kimikoengatik eta abarengatik ³⁸. PMA airean lagintzeko gaur egungo metodo askok ponpak, iragazki grabimetrikoak, bulkagailuak edo talka-gailuak eta argi- zein laser-sakabanatzaileak bezalako gailu ugari erabiltzea eskatzen dute ³⁹⁻⁴². MPrako laginketa-metodo objektiboek esperientzia asko eskatzen dute laginketan, bai eta laginketa-ekipo konplikatuak erabiltzea ere, hala nola bolumen handiko ponpak, iragazkiak eta kartutxo xurgatzaileak. Laginak biltzeko denbora luzeak laginen prozedura txit neketsuekin konbinatuta begi-bistako desabantaila nabarmenak dira. Azken urteotan, MPEi buruzko kezka gero eta handiagoa da, eta horrek gero eta ikerketa gehiago egitea ekarri du. Azterlan horietan bere kontzentrazio elemental osoaren neurriak ez ezik, bere forma eta konposizio kimikoak zehaztea ere faboratu dute ⁴³⁻⁵⁴. Izan ere, konposizio kimikoa eta molekularra funtsezko tresna da MPen jatorria ulertzeko ⁵⁵ eta parte hartzen duten prozesu atmosferikoak ezaugarritzeko ⁵⁶. Gainera, informazio garrantzitsua eman dezake, bai MPen inpaktu toxikologikoari zein ingurumen-inpaktuari buruz, bai MPak sortzeko eta atmosferara igortzeko mekanismoari buruz ⁵⁷.

transform the spectroscopic characterization of PM into a powerful technique.

To avoid these drawbacks, the present research aims to study the viability and effectiveness of direct and non-destructive analytical approaches for a complete characterization (at the micrometer and sub-micrometer levels) of PM that may pose important health risks by means of a newly developed Structural and Chemical Analyzer (SCA). This spectroscopic technique combines Raman spectroscopy with SEM-EDS into a unique approach allowing researchers to obtain the SEM, EDS, and Raman information on the same micro-spot.

The novelty of the SCA device (see Chapter 3 for details) presented in this study seeks to answer several questions:

- What happens to the PM inhaled? How far can they penetrate?
- Once in the lung, what happens? Are they stable or can they be dissolved?
- Can they get into the bloodstream, aggravating the problem of metal-rich particles?

To provide answers for these questions, several samples were collected in the metal polluted area considered in this Ph.D. work. The samples studied included soils without plant coverage in the abandoned Zn-Pb mine. These soils were selected for being reservoirs of aerodynamic PM that can easily migrate because of the effect of the wind. In

mugimendua edo izpiek eraturako kalteak). Beraz, oinarrizko informazioa eta informazio molekularra eman dezakeen tresna hibrido batek MParen karakterizazio espektroskopikoa teknika indartsu bihurtuko luke.

Osasun arrisku garrantzitsuak suposatu ditzaketen MPen kasuetan aipaturiko eragozpen horiek saihesteko, ikerketa honek hurbilketa analitiko zuzen eta ez-suntsitzaileen bideragarritasuna eta eraginkortasuna aztertzea du helburu. Horrela, karakterizazio osoena lortzeko asmoz (mikrometro eta azpi-mikrometro mailetan) analizatzailerik eza eta kimikoa (ingelesezko *Structural and Chemical Analyser, SCA*) delako teknika analitiko garatu berri bat erabili da. Teknika espektroskopiko horrek Raman espektroskopia eta SEM-EDS espektroskopia konbinatzen ditu ikuspegi bakar batean, ikertzaileek SEM, EDS eta Raman informazioa mikropuntu berean lortzeko aukera izan dezaten.

Ikerketa honetan aurkeztutako SCA gailuaren berritasunak (ikus xehetasun gehiagorako 3. Kapitulua) hainbat galderari erantzun nahi die:

- Zer gertatzen da arnastutako PMekin? Noraino sar daitezke?
- Behin birikan, zer gertatzen da? Egonkorak dira edo desegin daitezke?
- Odol-fluxura iritsi al daitezke metaletan aberatsak diren partikulen arazoa larriagotuz?

Galdera horiei erantzuteko, hainbat lagin bildu ziren doktorego-lan honetan Aztertutako laginen artean, Zn-Pb meategi abandonatuko landare-estaldurarik gabeko lurzorua zeuden. Lurzoru horiek MP aerodinamikoko gordailuak izateagatik hautatu ziren, haizearen eraginez erraz migra daitezkeenak. Izan ere, landaredi-faltak

fact, the lack of vegetation not only facilitates the erosion of the soil itself (vegetation acts as a compacting agent of the soil) but also indicates a high presence of pollutants that make plant germination difficult. Chapter 5 contains details of soils highly contaminated with metals and metalloids. Therefore, the aerodynamic PM derived thereof may pose an important health hazard due to their particle size, but an even greater risk may be generated owing to the type of metals that are included in them. Lichens were also sampled at different distances from the mine in whose surfaces the dust like PM has been deposited after having been transported. Finally, the stability of the identified PM was analysed in the different conditions of the alveoli to see what may happen to the PM inhaled into the lungs (i.e., if it is retained and/or is able to pass into the bloodstream).

7.2 EXPERIMENTAL PROCEDURE.

7.2.1 Analytical strategy.

A summary of the steps taken were (see the scheme of Figure 7.3):

- Acquisition of the SEM images that enables a comprehensive characterization of particle morphology, including the visualization of the form and the localization of possible inclusions within individual particles. SEM images illustrate different PM types observed in the collected lichen and soil samples.
- The localization of the different PM was followed by the definition of the particle size and the elemental analysis by EDS, either accomplished with manual point analyser or by mapping. This technique provided the elemental semi-quantitative information of a specific PM,

lurzoruaren higadura errazteaz gain (landaretzak lurzoria trinkotzen du), landareak ernetzea zailtzen duten kutsatzaile asko daudela ere adierazten du. 5. Kapituluari, metalekin eta metaloideekin oso kutsatuta dauden lurzoruen xehetasunak biltzen dira. Beraz, hortik eratorritako MP aerodinamikoak osasunerako arrisku handia izan dezake daukan partikula-tamaina dela eta, baina are arrisku handiagoa sor daiteke, bere baitan dituen metal-motak direla eta. Halaber, meategitik hainbat distantziatarra zeuden likenak ere aztertu ziren, beraien gainazalean garraiatutako MP bezalako hautsa metatuta edukitzeagatik. Azkenik, alboelatan eman daitezkeen baldintza desberdinetan identifikatutako MParen egonkortasuna aztertu zen, biriketan arnastutako MParekin zer gerta daitezkeen ikusteko asmoz (hau da, birikian bertan atxikita geratzen den eta/edo odol-fluxura sartzeko gai den).

7.2 PROZEDURA ANALITIKOA.

7.2.1 Lan analitikoa.

Jarraian emandako urratsen laburbiltzen dira (ikus 7.3 Irudiko eskema):

- Partikulen morfologiaren karakterizazio zehatza ahalbidetzen duten SEM irudiak eskuratzea, forma bistaratzea eta partikulen barruan egon daitezkeen inklusioak aurkitzea barne. SEM irudiek jasotako liken eta lurzoruaren laginetan behatutako PM motak erakusten dituzte.
- MP desberdinen kokapena partikula-tamainaren definizioari eta EDSaren oinarritzko analisiari jarraiki egin zen. Horretarako eskuzko analizagailu puntualak edo mapeoak erabili ziren. Teknika horrek, EDS espektro batean irudikatutako MP zehatz baten informazio

- in either percentages or graphically, represented in an EDS spectrum. And finally,
- Raman spectra were collected on those spots to obtain information about the molecular forms that are present in the PM of interest.
- Chemical simulations were performed to estimate the potential risks of particulate inhalation.

- elemental semikuantitatiboa ematen du, ehunekoetan edo grafikoki. Eta azkenik,
- Intereseko MPan dauden forma molekularrei buruzko informazioa lortzeko, Raman espektroak bildu ziren leku horietan bertan.
- Partikulak arnasteak izan ditzakeen arriskuak kalkulatzeko simulazio kimikoak egin ziren.

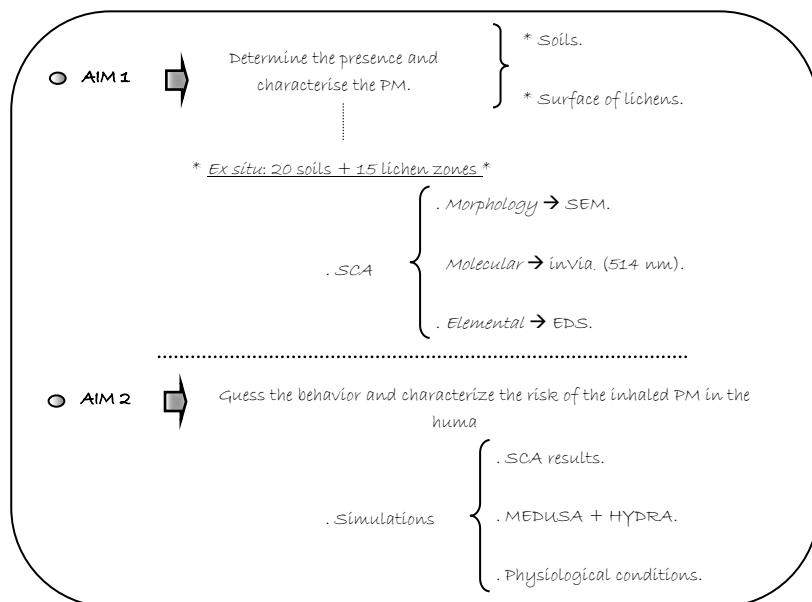


Figure 7.3 Outline of the analytical proceedings. / 7.3 Irudia Prozedura analitikoaren laburpena.

7.2.2 Sampling strategy.

The most likely source of the dust-type PM that is more relevant in the studied area is the non-vegetated soil. Thus, with consideration that the closer to the polluting activity the higher the metal content in soil, 20 topsoil (first 5-10 cm) samples were collected at non-vegetated areas near the mine entrance and the surrounding tailings (see Figure 7.4 and the photos of previous chapters). These samples were air dried and sieved to eliminate the coarsest fractions and to facilitate the analysis of the finest particles ($\varnothing < 250 \mu\text{m}$).

On the other hand, at longer distances ranging

7.2.2 Laginketa-estrategia.

Aztertutako eremuan gehien nabarmentzen den hauts-motako MP iturria landare-estaldurarik gabeko lurra da. Horrela, kontuan hartuta poluzio-jardueratik zenbat eta hurbilago egon lurzoruko metal-edukia handiagoa dela, gainazaleko lurren (lehen 5-10 cm-ak) 20 lagin bildu ziren meatze-sarreratik eta inguruko gangen zabortegietatik hurbil; guztiak landarediz estali gabeko eremuetan (ikus 7.4 Irudia eta aurreko kapituluetako argazkiak). Laginak airean lehortu ziren, eta bahetu egin ziren, zatirik lodienak kentzeko eta partikula finenak ($250 \mu\text{m}$) errazago aztertzeko.

Bestalde, distantzia luzeagoetan, 30 eta 600 m

from 30 to 600 m, the collected samples were local growing lichens. To look for the dust-type PM that is probably formed from the weathering of the mine wastes and deposited later, the lichens were sampled at 15 points along the direction of the prevailing north-west winds (see Chapter 3). Selected for being more regularly distributed, all the lichens belonged to the Cladoniaceae family (Figure 7.4b and 7.4c). They were carefully taken from tree trunks and rocks to avoid possible cross-contamination.

bitartekoetan, bildutako laginak tokiko likenak izan ziren. Haizeak hedatutakoak meagintza hondakinen meteorizazio produktuak zirela ziurtatzen saiatzeko asmoarekin, liken bilketen 15 laginketa-puntuak zonaldean nagusi diren ipar-mendebaldeko haizeen norabidean kokatu ziren (ikus 3. Kapituluua). Banaketa erregularragoa izateagatik hautatuak, liken guztiak Cladoniaceae familiakoak izan ziren (7.4b eta 7.4c Irudiak). Lagin hauen kutsadura gurutzatua saihestearren, kontu handiz bildu ziren zuhaisken enborretatik eta harkaitzetatik.

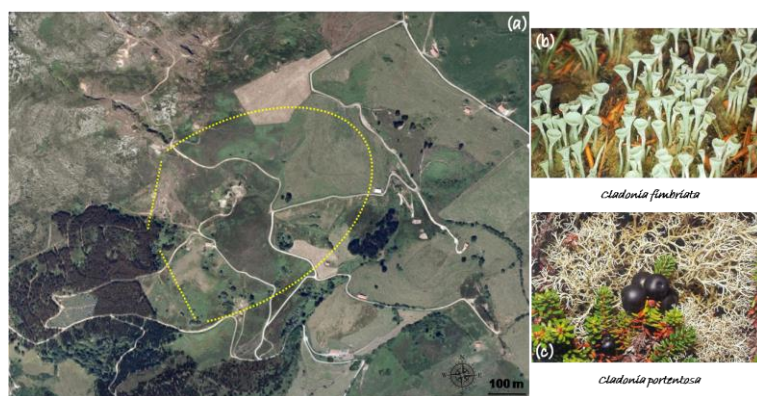


Figure 7.4 (a) Orthophoto of the sampled area surrounded in yellow, (b) and (c) photos of the selected lichen species. / **7.4 Irudia.** (a) Horiz, laginketa zonaldearen ortoargazkia, (b) eta (c) lagindutako liken espezieen argazkiak.

7.2.3 Morphological, elemental, and molecular characterization of PMs

Samples were chemically analysed using a Renishaw's Structural and Chemical Analyzer (SCA) (Renishaw, UK), the combined SEM-EDS and Raman spectrometer described in Chapter 3. Morphological (from the secondary electron image), elemental (from EDS spectroscopy), and molecular information (from Raman spectroscopy) was obtained at once from the same spot without sample transfer. Thus, this technique enables a comprehensive characterization in a single instrument that significantly reduces the analysis time and the errors in the locations of the points of interest. Since it does not need any sample

7.2.3 MParen karakterizazio morfologikoa, elementala eta molekularra.

Laginak SEM eta Raman espektrometroa konbinatzen dituen eta 3. Kapituluaren deskribatzen den Analizatzaile Estructural eta Kimikoa (ingelesez, *Structural and Chemical Analyzer, SCA*) (Renishaw, UK) erabiliz analizatu ziren kimikoki. Informazio morfologikoa (bigarren mailako elektroien iruditik abiatuta), elementala (EDS espektroskopiotik abiatuta) eta molekularra (Raman espektroskopiotik abiatuta) aldi berean lortu ziren leku beretik, lagina transferitu beharrik gabe. Hala, teknika horrek aukera ematen du tresna bakar batekin karakterizazio zehatza egiteko, eta horrek nabarmen murrizten ditu analisi-denbora eta

relocation or additional pre-treatment once it is introduced in the SEM, the elemental and molecular spectra, and the SEI (secondary electron image) and white light images can be acquired from the same sample position. The data which can be acquired include (1) morphology and mean atomic number from SEM (secondary electron imaging and backscatter electron imaging (BEI)), (2) elemental composition and a distribution map from EDS analysis, (3) chemical composition and mineral identification from Raman spectroscopy, and (4) physical structure (crystallographic and mechanical data) from Raman spectroscopy.

First, dried samples (soils and lichens) were mounted on clean aluminium stubs with double sided adhesive graphite tape and coated with gold by means of an Emitech K550X sputter-coater until a 20 nm layer was formed to minimize charging effects under SEM imaging conditions.

The observation and analysis of the sample set was done under the conditions of the Table 6.5 (additional information in Chapter 3).

All this combined information allowed the authors to relate the molecular composition from different points on the surface with the elemental composition, therefore identifying the various component mineral phases in the analysed particles.

erroreak interes-puntuen kokapenetan. Laginaren birkokapenik eta aurretratamendu gehigarriak behar ez duenez SEMean sartu ondoren, espektro elementalak eta molekularrak eskura daitezke, baita SEI irudiak (bigarren mailako elektroien irudia) eta argi zurikoak ere, guztiak laginaren posizio beretik abiatuta. Honako datu hauek eskura daitezke: (1) morfologia eta batez besteko zenbaki atomikoa SEMetik abiatuta (bigarren mailako elektroien irudia eta atzerabarreatutako elektroien irudia (ingelesezko *backscatter electron imaging, BEI*)), (2) oinarrizko konposizioa eta banaketa-mapa EDS analisitik abiatuta, (3) konposizio kimikoa eta identifikazio minerala Raman espektroskopiatik abiatuta, eta (4) egitura fisikoa (datu kristalografikoak eta mekanikoak) Raman espektroskopiatik abiatuta.

Lehenik eta behin, lagin lehorrak (zoruak eta likidoak) aluminiozko zorro garbietan muntatu ziren, alde biko grafitozko zinta itsasokorrek. Ondoren, SEM irudi-baldintzetan karga-efektuak minimizatzeke, urrez estali ziren Emitech K550X lainoztatze katodiko bidezko estalduraren bidez, 20 nm-ko geruza bat osatu arte.

Lagin guztiak 6.5 Taulako baldintzetan behatu eta aztertu ziren (informazio gehigarria 3. Kapitulan).

horrela, aztertutako partikulen osagaien fase mineralak identifikatu zituzten. Informazio konbinatu horri guztiari esker, ikertzaileek laginen gainazalako puntu ezberdinetatik jasotako konposizio molekularra konposizio elementarekin erlazionatzeko aukera eman zitzairen. Horrela, aztertutako partikulen osagaien fase mineralak identifikatzea bermatu zen.

Table 6.5 Instrumental parameters used for the characterization of the wastes by SCA. / **6.5 Taula** Hondakinak SCA bidez karakterizatzeko erabilitako parametro instrumentalak.

	Analysis / Analisia	Instrument / Tresna	Acquisition conditions / Neurketa baldintzak
SCA (Structural and Chemical Analyzer) / Analizatzaile Estruktural eta Kimikoa	Morphological / Morfologikoa	Carl Zeiss EVO®40 SEM / Carl Zeiss EVO®40 SEMa	High vacuum / Huts altua
			W hot electron emission / W elektroien beroen igorpena
			Acceleration voltage: 30 KV / Azelerazio-tentsioa: 30 KV
	Elemental / Elementala	Oxford Instrument X-Max EDS / Oxford X-Max EDS tresna	High vacuum / Huts altua
			W hot electron emission / W elektroien beroen igorpena
			Acceleration voltage: 30 KV / Azelerazio-tentsioa: 30 KV
			Probe current: 180-400 pA / Zunda korrrontea: 180-400 pA
			Work distance: 8.5 mm / Lan distantzia: 8,5 mm
	Molecular / Molekularra	Renishaw inVia confocal Raman microscope / inVia Raman mikroskopio konfokala	Acquisition time: 250 s / Eskuratzeko-denbora: 250 s
			Laser: 514 nm / Laserra: 514 nm
			Nominal power at the source: 50 mW / Potentzia nominala iturrian: 50 mW
			Maximum power at the sample: 20 mW / Gehieneko potentzia laginean: 20 mW
			Spectral range: 150-2000 cm ⁻¹ / Eremu espektrala: 150-2000 cm ⁻¹
			Integration times: 30 s / Integrazio-denborak: 30 s
			Number of accumulations: 10 / Metaketa kopurua: 10

7.2.4 Thermodynamic simulations.

Raman data were handled with the Windows-based Raman Environment software WIRE™, version 3.2 (Renishaw, UK). Spectral analyses were performed by comparison with spectra from a commercially available spectral library⁶⁹. The elemental composition and mapping obtained with the EDS were analysed with Microanalysis Suite INCA 4.13 from Oxford instruments.

SEM images were processed with a public domain and Java based image processing package; ImageJ developed at the National Institute of Health⁷⁰.

To better understand the chemical behaviour of the minerals found in the PM at different pH values and environmental or physiological conditions, the chemical equilibrium as well as the stability of the molecular forms determined by SCA were evaluated with the MEDUSA software and

7.2.4 Simulazio termodinamikoak.

Raman datuak Windowsen oinarritutako *Raman Environment* WIRE™ softwarearen 3.2 bertsioarekin (Renishaw, EB) maneiatu ziren. Analisi espektralak merkatuan eskuragarri dagoen liburutegi espektral bateko espektroekin alderatuta egin ziren⁶⁹. EDSrekin lortutako konposizio elementala eta kartografia Oxford instruments-en Microanalysis Suite INCA 4.13 tresnarekin aztertu ziren.

SEM irudiak ImageJ delakoaren bidez prozesatu ziren. Hau, Osasun Institutu Nazionalen⁷⁰ garatu den irudiak prozesatzeko domeinu publikoko pakete bat da.

MPan aurkitutako mineralen portaera kimikoa hobeto ulertzeko, bai eta ingurumen edo fisiologia baldintza desberdinetan (pH-ko hainbat baliori eta ingurumen-baldintzei edo baldintza fisiologikoei dagokienez) izan ditzaketen portaera posibleak jakiteko, oreka kimikoa eta SCAk zehaztutako

the HYDRA database of equilibrium constants ⁷¹. The thermodynamic simulations done under the chemical conditions of the mammal lungs ⁷² tried to find not only the final but also the intermediate products of the determined molecular forms, as well as to predict which of them can be introduced into the bloodstream after being dissolved in the alveolar fluid or just remain in the alveoli blocking gas exchange.

7.3 RESULTS AND DISCUSSION.

7.3.1 SEM-EDS.

As a first step in the characterization of the PM present in the matrixes studied, the samples were analysed by SEM-EDS. The electron beam was focusing down to a few nano-meters in size, and the specimens were scanned across, providing an image of the selected area. As an example, the image plotted in Figure 7.5 shows the presence of small-sized particles in the studied soils previously sieved at different magnifications (650-3 KX), with enough resolution to visualize their morphology. The analysis of such morphology can give the researchers some clues about the physical fragility of those PM that may or may not promote into PM of smaller size. For instance, some of the particles in Figure 7.5a and 7.5c with higher size apparently have a stable structure (more unbreakable, probably because they are more crystallized), which may remain without changes due to weathering processes or at least be more resistant to such phenomena. However, the structure of other particles (Figure 7.5, panels b and d) is not so well-defined and could easily be weathered/broken, resulting in a variable number of smaller and more harmful PM. An example of this is the PM of Figure 7.5d, taken from a zoom of

forma-molekularren egonkortasuna MEDUSA softwarearekin eta oreka-konstanteen HYDRA datu-basearekin ⁷¹ ebaluatu ziren. Ugaztunen biriken baldintza kimikoetan ⁷² egindako simulazio termodinamikoak azken produktuak ez ezik, forma molekular jakinen bitartekoak ere aurkitzen saiatu ziren, baita horietatik likido albeolarrean disolbatu ondoren odol-fluxuan zein sar daitezkeen edo, besterik gabe, albeoloetan geratu eta gas-trukea blokeatzen geratu litezkeenak aztertzea ere.

7.3 EMAITZAK ETA EZTABAIDA.

7.3.1 SEM-EDS.

Aztertutako matrizeetako MPa karakterizatzeko lehen urrats gisa, laginak SEM-EDS bidez aztertu ziren. Elektro-sorta nanometro gutxi batzuetaraino bideratu zen, eta laginak zeharka eskaneatu ziren, hautatutako eremuaren irudi bat emanaz. Adibide gisa, 7.5 Irudian ageri den irudiak aztertutako lurzoruetan tamaina txikiko partikulak daudela erakusten du, aldezturik hainbat handitzetan bahetuta (650-3 KX), morfologia bistaratzeko bereizmen nahikoarekin. Morfologia horren analisiak zenbait aztarna eman diezazkieke ikertzaileei MP txikiagoak susta ditzaketen (MPak eratorri) edo susta ez ditzaketen MPen hauskortasun fisikoari buruz. Adibidez, 7.5c Irudiko partikula batzuek eta 7.5c Irudiko tamaina handiagoko partikulek egitura egonkorra dute itxuraz (hautsezinagoa, kristalizatuago daudelako ziurrenik), eta meteorizazio-prozesuen ondorioz aldaketarik gabe iraun dezakete, edo, gutxienez, fenomeno horiekiko erresistenteagoa izan daitezke. Hala ere, beste partikula batzuen egitura (7.5 Irudiko b eta d atalak) ez dago hain ondo definituta, eta erraz higatu/hautsi daitezke, txikiagoak eta kaltegarriagoak izan litezkeen MP kopuru aldakor baten iturri izanik. Horren adibide

Figure 7.5b, which appears to be weaker. With the time, these PM could be transported by the wind until later being deposited elsewhere.

da 7.5b Irudiko MPa, 7.5d Irudiko zoom batetik hartua, ahulagoa dirudiena. Denborarekin, haizeak MP horiek garraiatu ahal izango ditu, ondoren beste leku batera eraman arte.

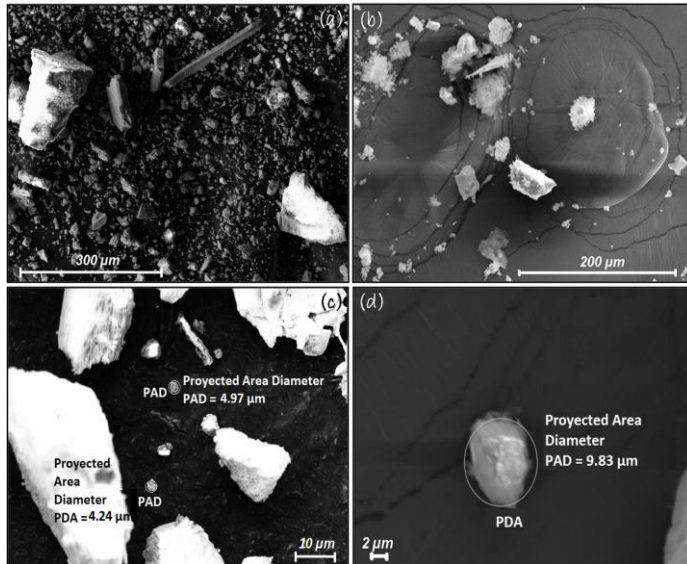


Figure 7.5 (a) EDS and (b, c, d) SEM images at different low (below 700 X) and high magnifications (over 3 KX) of soils. / **7.5 Irudia** (a) EDS irudia eta (b, c, d) SEM handipen ezberdinetan jasotako lurren irudiak: baxuak (700 X baino gutxiago) eta handiak (3 KX baino gehiago).

In accordance with meteorological conditions, the dust-type aerodynamic PM of Figure 7.5 can migrate long distances and at the same time be weathered into smaller PM. Figure 7.6 shows, at different magnifications (ranging between 3 and 6 KX), the presence of some PM on lichen surfaces collected downhill from the mine at 250, 300, 350 and 600 m, respectively.

Particle sizes were also determined by SEM. With dependence on the form of PM, two kinds of measurements were done: the projected area diameter (the diameter of a theoretical circle, which would contain the whole PM) or the Feret's diameter (the longest distance between any two points along the PM boundary). An example of these measurements is indicated in Figure 7.5, 7.6c and 7.6d.

Baldintza meteorologikoen arabera, 7.5 Irudiko hauts motako MP aerodinamikoak distantzia luzeak migratu ditzake eta, aldi berean, MP txikiagoetan meteorizatu. 7.6 Irudian, ikusten da meatzareen magaletik behera 250, 300, 350 eta 600 m-ra bildutako likenen gainazalean MP batzuk daudela. Irudi hauek handipen desberdinetan (3 eta 6 KX artekoak) hartuta daude.

Partikulen tamainak ere SEM bidez zehaztu zen. MPen formaren arabera, bi neurketa mota egin ziren: proiektatutako eremuaren diametroa (zirkulu teoriko baten diametroa, MP osoa izango lukeena) edo Fereten diametroa (edozein bi punturen arteko distantziarik luzeena MParen mugan zehar). 7.5, 7.6c eta 7.6d Irudietan neurketa hauen adibide bat ageri da.

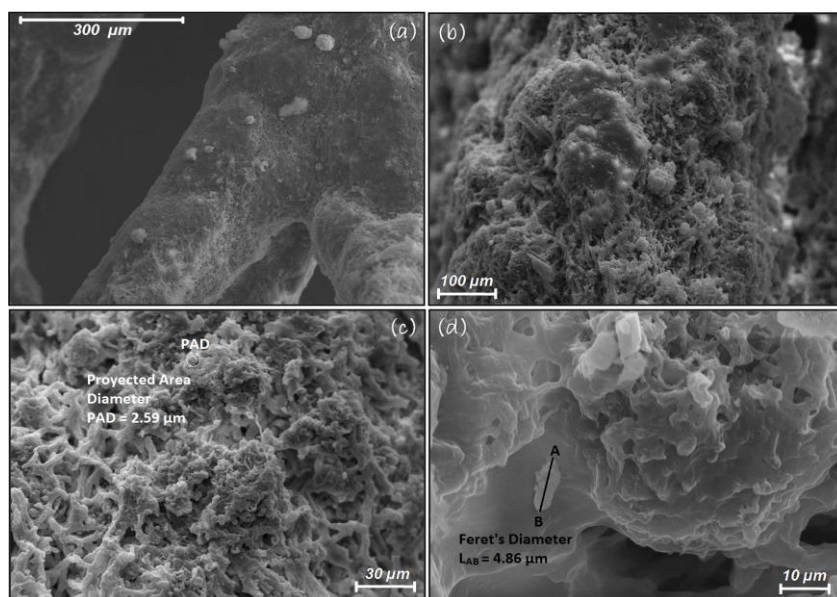


Figure 7.6 (a) EDS and (b, c, d) SEM images at different low (below 700 X) and high magnifications (over 3 KX) of lichen surfaces. / **7.6 Irudia** (a) EDS irudia eta (b, c, d) SEM handipen ezberdinetan jasotako likenen gainazalen irudiak: baxuak (700 Xtik beheragokoak) eta handiak (3 KXtik goragokoak)

However, when trying to define the potential hazard of the dust-type PM derived from the non-vegetated soil that is constantly eroded by the action of wind, rain, or snow, further analysis of the information is required. Size influences the site deposition in the human respiratory tract and the consequent degree of toxicity that may be experienced. Thus, analysing the SEM images with an image processing tool like ImageJ, the particle size distribution in each image can be deduced. This step allows the researcher to focus on the relevant information, for instance, the particles whose size may pose a health risk. This automation process is very useful when the number of particles is huge, but it is only possible if the contrast between the particles and the background is enough to choose an optimal threshold to perform a good image binarization. Therefore, this image processing was done just for soil samples (Figure 7.7a and 7.8a) since the lichen morphology provides a background difficult to remove (see Figure 7.6).

Hala ere, haizearen, euriaren edo elurraren eraginez etengabe higitzen den landare-estaldurarik gabeko lurretatik datorren hauts motako MPren arrisku potentziala zehaztu nahi denean, beharrezkoa da informazioa sakonago aztertzea. Tamainak eragina du giza arnasketa-traktuaren kokapenean eta, ondorioz, izan daitekeen toxikotasun-mailan. Hala, SEM irudiak ImageJ bezalako irudiak tratatzeko tresna batekin aztertuta, irudi bakoitzean partikulen tamainaren banaketa ondoriozta daiteke. Urrats honek informazio garrantzitsuan zentratzeko aukera ematen dio ikertzaileari, adibidez, osasunerako arriskutsua izan daitekeen partikuletan tamainan. Automatizazio-prozesu hori oso erabilgarria da partikula kopurua izugarria denean, baina partikulen eta hondoaren arteko kontrastea nahikoa bada bakarrik da posible, irudiaren binarizazio ona egiteko atalase optimoaren aukeraketa bermatzen denean. Arrazoi horregatik irudiak lurzoruaren laginetan bakarrik prozesatu ziren (ikusi 7.7a. eta 7.8a Irudiak), likidoen morfologiak ezabatzeko zaila den hondoan ematen baitu (ikusi 7.6 Irudia).

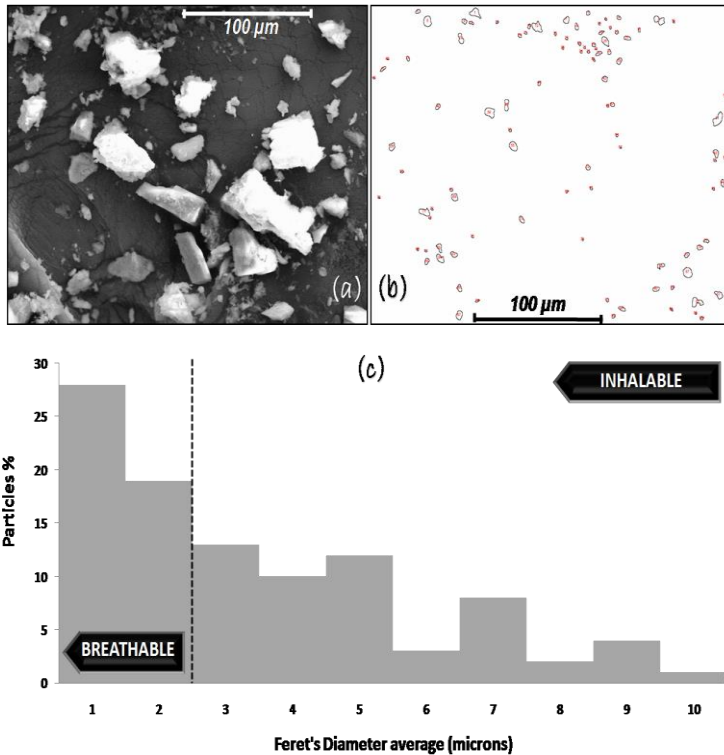


Figure 7.7 (a) Image of a non-vegetated soil located close to the mine entrance. (b) Representation of the particles of the previous image whose Feret's diameter are below 10 µm. (c) Feret's diameter average diagram. / **7.7 Irudia** (a) Meatzearen sarreratik gertu dagoen landarezarik gabeko lurzorua irudia. (b) Fereten diametroa 10 µm-tik beherakoa duten aurreko irudiaren partikulen irudikapena. (c) Fereten batez besteko diametroaren diagrama.

Figure 7.7b and 7.8b show which of the particles present in the corresponding panel a have a Feret's diameter below 10 µm, while Figures 7.7c and 7.8c represent these particle percentages according to their size. Figure 7.7b yielded a result of 100 particles with aerodynamic diameters smaller than 10 µm. Almost half of them were classified as PM₁ and PM_{2.5} (approximately 47%; see Figure 7.7c), the most dangerous ones, because when inhaled they may reach the peripheral regions of the bronchioles and interfere with gas exchange in the lungs.

7.7b eta 7.8b Irudiek erakusten dute a panelean dauden partikuletatik zeinek duten 10 µm-tik beherako Feret diametroa; 7.7c eta 7.8c Irudiek, berriz, partikulen ehuneko horiek adierazten dituzte, tamainaren arabera. 7.7b Irudiak 10 µm-tik beherako diametro aerodinamikoko 100 partikularen neurketa eman zuen. Horietatik ia erdiak MP₁ eta MP_{2,5} gisa sailkatu ziren (% 47, gutxi gorabehera. Ikus 7.7c Irudia), arriskutsuenak: lzan ere, arnastu egiten direnez, bronkioloen eremu periferikoetara irits daitezke eta biriketako gas-trukea oztopa dezakete.

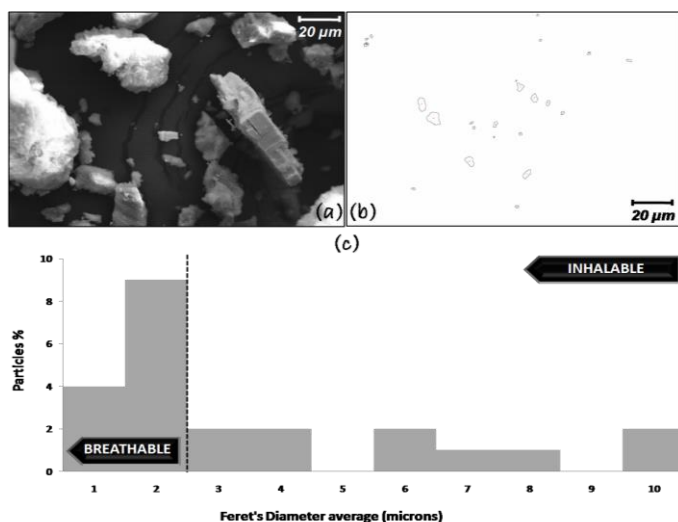


Figure 7.8 (a) Image of a non-vegetated soil located close to a tailing. (b) Representation of the particles of the previous image whose Feret's diameter are below 10 µm. (c) Feret's diameter average diagram. / **7.8 Irudia** (a) Hondakin pilaketa batetik gertu dagoen landaretzarik gabeko lur baten irudia. (b) Fereten diametroa 10 µm-tik beherakoa duten aurreko irudiaren partikulen irudikapena. (c) Fereten batez besteko diametroaren diagrama.

The soil of Figure 7.8 shows higher particles that *a priori* seemed to be non-harmful. However, when analysing the percentage of those that are inhalable more than 50% of them (Figure 7.8c) can be classified as breathable, the most dangerous PM.

To corroborate the hypothesis that the main origins of PM in this area are the non-vegetated soils, a good approach will be the determination of the chemical composition of PM. With consideration that these soils are found in areas directly affected by the lixiviation of the waste materials from the tailings or the ore processing areas of the mine activity, they are supposed to be rich in metals, and consequently a great percentage of the PM derived thereof will probably be metal-rich. This fact is corroborated in Figure 7.9, which shows the results of the elemental mapping obtained by using SEM-EDS in one of the soils sampled.

7.8 Irudiko lurzoruak *a priori* kaltegarriak ez zirela ziruditen partikula handiagoak erakusten ditu. Hala ere, arnastekoak direnen ehuneko aztertzean, horien % 50 baino gehiago (7.8c Irudia) arnagarri gisa sailka daitezke. Beste behin, MP arriskutsuenak.

Zona honetako MPen jatorri nagusiak landareztatu gabeko lurzoruak direla dioen hipotesia berresteko, hurbilketa egoki bat MPen konposizio kimikoaren zehaztapena izango da. Kontuan hartuta lurzoru horiek hondakindegietako edo meatze-jardueraren minerala tratatzeko eremuetako hondakin-materialen lixibiazioak zuzenean eragindako eremuetan daudela, suposatzen da metaletan aberatsak direla, eta, ondorioz, horietatik eratorritako MParen ehuneko handi bat metaletan aberatsa izango dela ziurrenik. 7.9 Irudian, lagindutako lurzoru bat baten SEM-EDS bidez lortutako oinarriko mapaketaren emaitzak ageri dira.

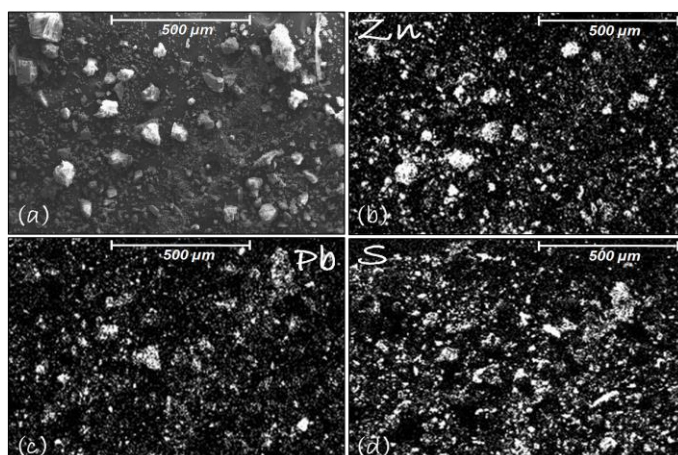


Figure 7.9 (a) Site of interest in a soil for the elemental mapping of (b) zinc, (c) lead, and (d) sulphur. / **7.9 Irudia** (a) Intereseko lur lagin baten irudia bertan dagoen (b) zinka, (c) beruna, eta (d) sufreaken mapa elementala aztertzeko.

This technique provided information about the local chemical composition of the PM that has been deposited on a lichen surface collected at 300 m from the mine, including lateral heterogeneity within individual particles. This figure represents the reconstruction of maps for some meaningful elements of interest such as copper, sulphur, or lead, even if other hazardous metals (Zn, Fe, Mn, etc.) also showed a wide distribution. The reasons for selecting these elements were (i) Cu is a metal whose presence is relevant and can cause damage to human health when inhaled (Figure 7.10b), (ii) Pb is a metal present in the galena (PbS) that was extracted from the mine when it was exploited (Figure 7.10c), and (iii) the presence of S is indicative of both the degree of erosion of the extracted minerals (sphalerite (ZnS) and galena (PbS)) and the acid mine drainage that is taking place in the area (Figure 7.10d). From the analysis of the information provided by the elemental maps obtained with SEM-EDS, some additional information can also be derived. Looking at Figures 7.10c and 7.10d, it seems that the sulphur shows the same distribution as that of lead. However, it does not necessarily mean that they are always present together, since copper also

Teknika horrek, meatzetik 300 m-ra kokatutako liken baten gainean aurkitutako MP baten konposizio kimikoari buruzko informazioa ematen du, horretarako kontuan izanik bata bestearen alboan dauden partikulen arteko albo-heterogenotasuna. Irudi hauek intereseko zenbait elementu esanguratsuren mapak berreraikitzea ahalbidetzen du (adibidez: Cu, S, eta Pb), baita arriskutsuagoak izan litezkeen eta distribuzio zabalean aurkitu diren bestelako elementu batzuenak ere (adibidez: Zn, Fe, Mn, ea.). Elementu horiek aukeratzeko arrazoiak hauek izan ziren: (i) Cu, bere presentzia ugaria delako eta, arnasten denean giza osasuna kaltetu dezaken metala delako (7.10b Irudia); (ii) Pb, ustiatzen zen galena (PbS) mineralaren osagaia den metala delako (7.10c Irudia); eta (iii) S, bere presentziak ustiatutako mineralen (esfalerita (ZnS) eta galena (PbS)) higadura-maila eta zonaldean gertatzen ari den meatze-drainatze azidoaren (7.10d Irudia) adierazle gisa erabili litekeelako. SEM-EDSarekin lortutako mapa elementalek emandako informazioaren azterketatik ere informazio osagarriren bat ondoriozta daiteke. 7.10c eta 7.10d Irudiei erreparatuta, sufreak berunaren banaketa bera duela dirudi. Hala ere, horrek ez du esan nahi beti elkarrekin daudenik, kobrea eremu

appears in some smaller areas. When attempting to deduce the molecular information in which these elements have been found, the visualization of this kind of elemental maps may help to some extent. For instance, the maps of Pb and S (Figures 7.10c and 7.10d, respectively) give a clue of the probable presence of a lead sulphide (i.e., galena, PbS) or lead sulphate that depending on the analysed area can be pure or present some copper impurities. It also reveals that the impact of the mining activity is still important far from the mine entrance (even at 600 m), due to the weathering of the waste materials that with time are present in particles of smaller size, as those of Figure 7.10.

txikiago batzuetan ere agertzen baita. Elementu horiek aurkitu diren informazio molekularra ondorioztatzeko orduan, neurri batean, lagungarria izan daiteke horrelako mapa elementalak bistaratzea. Adibidez, Pb-ren eta S-ren mapek (7.10c eta 7.10d Irudiak, hurrenez hurren) berun sulfuro bat (hau da, galena, PbS) edo berun sulfato bat egon daitekeela erakusten dute, aztertutako eremuaren arabera purua edo kobrezko ezpurutasun batzuk izan ditzakeena. Era berean, adierazten du meatze-jardueraren inpaktua oraindik ere handia dela meatzearen sarreratik urrun (baita 600 m-ra ere), hondakin-materialen meteorizazioa dela eta, denborarekin partikula txikiagoetan agertzen baitira, 7.10 Irudian ikusten den bezala.

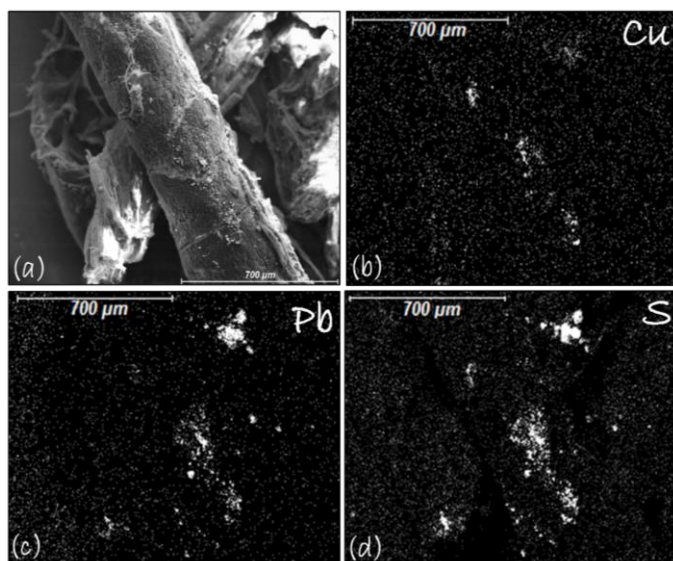


Figure 7.10 (a) Site of interest in a lichen surface for the elemental mapping of (b) Cu, (c) Pb, and (d) S. / **7.10 Irudia** (a) Lichen-azalera bateko intereseko zonaldea ondoko oinarritzko elementuen mapak lortzeko: (b) Cu, (c) Pb, eta (d) S.

7.3.2 Structural and Chemical Analyser (SCA).

Although SEM-EDS analysis reveals detailed elemental information, the lack of molecular information of the PM that is often required is evident, making the analysis of complex heterogeneous compounds particularly challenging. The combination of Raman spectroscopy with SEM-EDS in the same device

7.3.2 Analizataile estruktural eta kimikoa (ingelesezko laburdura: SCA).

SEM-EDS analisiak informazio elemental zehatza ematen badu ere, agerikoa da MPari buruzko informazio molekularrik ez izatea konposatu heterogeneoak aztertzea bereziki zaila egiten duela. Gailu bereko (SCA unitatea) Raman espektroskopiaren eta SEM-EDSren arteko konbinazioak erakutsi du tresna ezin hobea dela

(SCA unit) has proved to be an ideal tool to characterize individual heterogeneous PM in the fine particle size range at the molecular level.

Figures 7.11 and 7.12 show some examples of SCA measurements taken in lichen surfaces and soil samples. These figures show the wide variety of possible combinations of the information given by the SCA that provide the researchers with a complete characterization of metal rich PM. For the case of lichen, the Raman spectra is illustrated with the elemental maps given by SEM-EDS (Figure 7.11a), the information of the elemental composition of the PM given by SEM-EDS is shown together with the Raman spectra obtained by SCA (Figure 7.11c), while Figure 7.12b combines the Raman spectra with the morphological information. In connection with the PM, besides the Raman spectra the following information can be obtained from the soil samples: the particle size (Figure 7.11e), the EDS spectrum (Figure 7.11d), the information of the elemental composition (Figure 7.12a), the elemental map distribution (Figure 7.12c), and a zoom of the particle of interest, which shows its physical structure or morphology (Figure 7.11f). The identified minerals at the PM level were, among others, siderite (FeCO_3), plattnerite (PbO_2), and smithsonite (ZnCO_3), shown in Figure 7.11, as well as dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), calcite (CaCO_3), cerussite (PbCO_3), quartz (SiO_2), or the barytocalcite ($\text{BaCa}(\text{CO}_3)_2$), cristobalite (SiO_2) and otavite (CdCO_3) plotted in Figure 7.12.

MP maila molekularrean partikula-tamaina fineko banako heterogeneoak karakterizatzeko.

7.11 eta 7.12 Irudiek likenen gainazalean eta lurzoru-laginetan hartutako SCAREN neurketen adibide batzuk erakusten dituzte. Irudi horiek erakusten dute SCAk emandako informazioaren konbinazio posible ugari daudela, ikertzaileei metaletan aberatsa den MPAREN karakterizazio osoa ematen dietenak. Likenen kasurako, 7.11a Irudiak Raman espektroa SEM-EDSak emandako mapa elementalekin erakusten du. SEM-EDS bidez lortutako MPREN konposizio elementala, SCA bidez jasotako Raman espektroarekin batera erakusten da 7.11c Irudian. 7.12b Irudiak, aldiz, SCA bidez jasotako Raman espektroa SEM-EDSak emandako informazio morfologikoarekin konbinatzen du. PMARI dagokionez, Raman espektroez gain, lurzoru-laginei buruzko informazio hau lor daiteke: partikularen tamaina (7.11e Irudia), EDS espektroa (7.11d Irudia), konposizio elementalaren informazioa (7.12a Irudia), elementuen mapa banaketa (7.12c Irudia), eta haren egitura fisikoa edo morfologia erakusten duen (7.11f Irudia) intereseko partikularen zoom bat. MP MAILAN identifikatutako mineralak, besteak beste, 7.11 Irudiko siderita (FeCO_3), plattnerita (PbO_2) eta smithsonita (ZnCO_3) izan ziren edo 7.12 Irudian adierazitako dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), kaltzita (CaCO_3), zerusita (PbCO_3), kuartzoa (SiO_2), edo baritokaltzita ($\text{BaCa}(\text{CO}_3)_2$), kristobalita (SiO_2) eta otabita (CdCO_3).

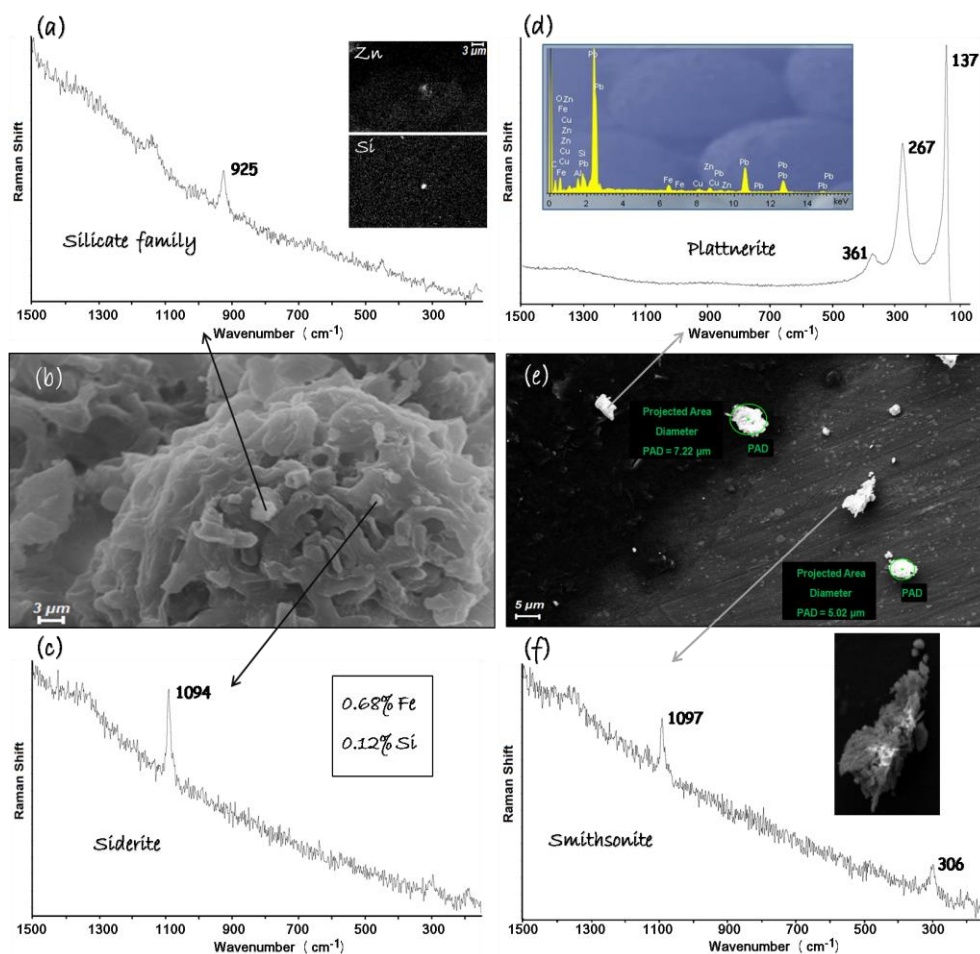


Figure 7.11 Two areas of interest analysed by SCA: (b) a lichen surface as an organic matrix and (e) a soil sample as an inorganic matrix. (a) Raman spectrum plus elemental map, (c) Raman spectrum plus compositional analysis, (d) Raman spectrum plus EDS spectra, and (f) Raman spectrum plus morphology of an analysed PM. / **Figure 7.11** Two areas of interest analysed by SCA: (b) a lichen surface as an organic matrix and (e) a soil sample as an inorganic matrix. (a) Raman spectrum plus elemental map, (c) Raman spectrum plus compositional analysis, (d) Raman spectrum plus EDS spectra, and (f) Raman spectrum plus morphology of an analysed PM.

Sometimes the SCA technique does not help in the identification of a specific mineral in the PM due to absence of secondary diagnostic Raman bands, but at least it helps to identify within a family of minerals. Such can be the case of the PM of Figure 7.11a. It shows the Raman spectrum of a mineral that could not be identified by WIRE™, which only indicated that the mineral studied belonged to the family of the garnets, a large group of silicate minerals that share all the same structure of crystals and whose chemical formula is $X_3Y_2(SiO_4)_3$ ⁷³. This silicate is probably part of the

Batzuetan, SCA teknikak ez du laguntzen MPan mineral espezifiko bat identifikatzen, diagnostikorako bigarren mailako Raman bandarik ez dagoelako, baina gutxienez mineral-familia baten barruan identifikatzen laguntzen du. Hori izan daiteke 7.11a irudiko MPren kasua. WIRE™ bidez identifikatu ezin izan den mineral baten Raman espektroa erakusten da. Izan ere, honek aztertutako minerala granateen familiakoa zela soilik adierazi zuen. Mineral silikatatuena multzo handi bat da, guztiek kristal-egitura bera dute eta formula kimikoa $X_3Y_2(SiO_4)_3$ ⁷³ da. Litekeena da

original soil.

When a heterogeneous PM is present (composed of more than a single mineral), the use of elemental information provided by EDS may not only help in the interpretation of the spectra but also complete the results given by Raman spectroscopy. An example of this is plotted in Figure 7.11c, where the presence of a siliceous compound is only detected by EDS. Something similar happens with Figure 7.12c. Here the mineral phase identified was a cadmium carbonate, whose four Raman bands matches up with those of otavite (CdCO_3). However, traces values of zinc were also detected on only in the focussed PM but also disaggregated along the SEM image of the same figure. Anyway, even though a disadvantage of this technique is its low sensibility, it has been proven as a promising alternative to obtain elemental and molecular information of PM.

In contrast to gaseous specific compounds, the assessment of metal and metalloid compounds in ambient air is very challenging because different species with considerably differing toxicity and/or carcinogenic potential may be encountered. Therefore, to fully evaluate the health effects, it is important to know which species do occur in the environment or at least which compounds form the main constituents. To achieve this goal, SCA has proven to assist greatly in the unambiguous chemical and structural characterization of PM.

silikato hori jatorrizko lurzoruaen parte izatea.

Aztertutako MPa heterogeneoa (mineral bakar batek baino gehiagok osatua) denean, EDSak emandako informazio elementala erabiltzeak espektroak interpretatzen laguntzeaz gain, Raman espektroskopiak emandako emaitzak osa ditzake. Horren adibide bat 7.11c Irudian ageri da, non silizeozko konposatu baten presentzia EDS bidez baino ez den detektatzen. Antzeko zerbait gertatzen da 7.12c Irudiarekin. Hemen identifikatutako fase minerala kadmio karbonato bat izan zen, eta haren lau Raman bandak bat datoz otabitaren (CdCO_3) bandekin. Hala ere, zink-trazak ere detektatu ziren, fokatutako MPan ez ezik, irudi bereko SEM irudian zehar sakabanatuta ere. Nolanahi ere, teknika horren desabantaila bat sentsibilitate txikia den arren, erakutsi du etorkizun handiko alternatiba dela MPari buruzko informazio elementala eta informazio molekularra lortzeko.

Konposatu gaseoso espezifikoeekin gertatzen ez den bezala, oso zaila da konposatu metalikoak eta metaloideak inguruneko airean ebaluatzea, toxikotasun eta/edo potentzial kartzinogeniko oso desberdineko espezieak aurki baitaitezke. Beraz, osasunaren gaineko ondorioak erabat ebaluatzeko, garrantzitsua da jakitea zer espezie dauden ingurumenean, edo, gutxienez, zer konposatuk osatzen dituzten osagai nagusiak. Helburu hori lortzeko, SCA oso lagungarria izan da MPen karakterizazio kimiko eta estruktural zalantzagabeen.

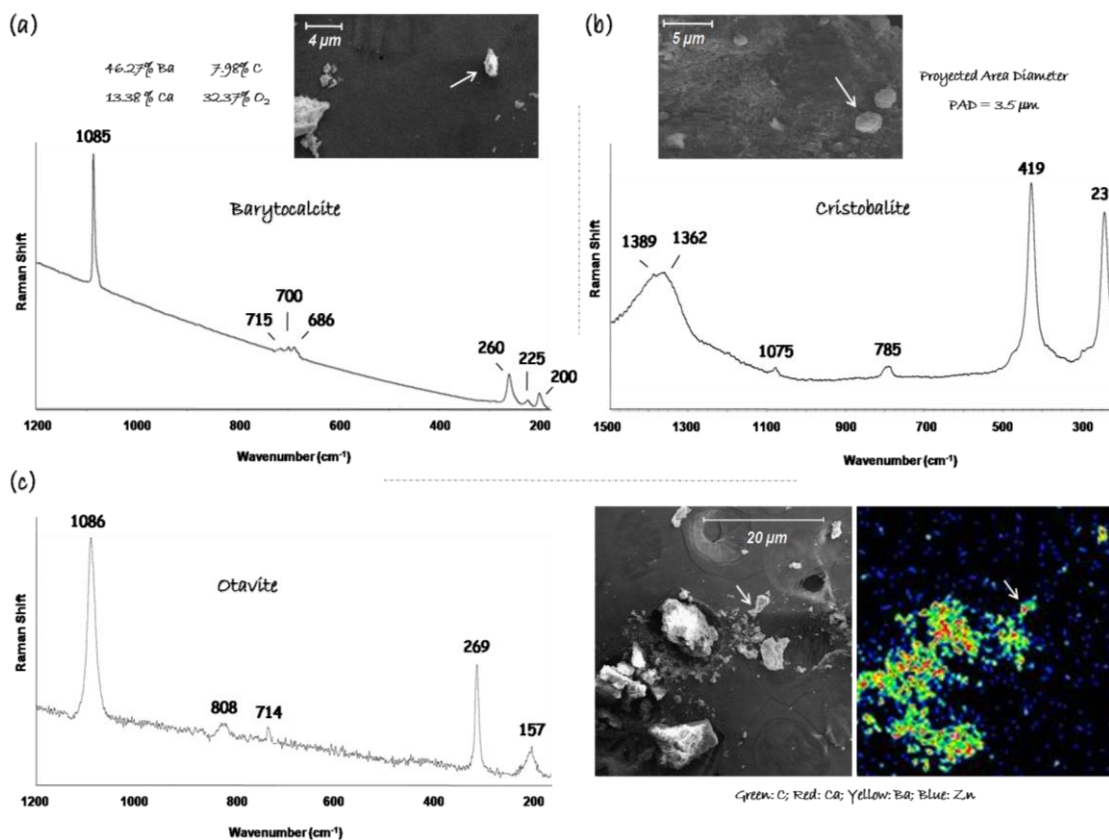


Figure 7.12 Two areas of interest analysed by SCA: (a) Raman spectra and compositional analysis of a soil PM, and (b) morphology, size, and Raman spectrum of a PM found on a lichen surface. / **7.12 Irudia** SCA bidez aztertutako intereseko bi zonalde: (a) Lur lagin batetako MP baten Raman espektroa eta konposizio analisia, eta (b) liken baten gainazalean aurkitutako MP baten morfologia, tamaina, eta Raman espektroa.

7.3.3 Thermodynamical simulations of the behaviour of PM in the alveoli.

With time, part of the PM formed in abandoned areas and transported by the air over varying distances may finally be breathed by humans or mammals. The proximal cause of a biological response to PM is related to the dose deposited at the target site rather than to the external exposure. Characterization of the exposure dose-response continuum for PM requires an understanding of the mechanistic determinants of inhaled particle dose. Furthermore, dosimetric information is critical for extrapolating human health effects based on animal toxicological

7.3.3 MPek alboetan daukaten portaeren simulazio termodinamikoak.

Denboraren poderioz, abandonatutako eta aireak distantzia aldakorretara garraiatutako eremuetan eratutako MPren zati bat, lehenago edo beranduago, gizakiek edo ugaztunek arnas dezakete. MParekiko erantzun biologiko baten hurbileko kausa kanpoko esposizioarekin baino, helmugako lekuan utzitako dosiarekin lotuta dago. MPraiko dosi-erantzun esposizioaren karakterizazio jarraiek arnastutako partikulen dosiaren determinatzaile mekanikoak ulertzea eskatzen dute. Gainera, informazio dosimetrikoa kritikoa da animalien azterketa toxikologikoetan oinarritutako

studies⁸.

The dose of inhaled PMs to the respiratory tract is governed by several factors⁷⁴⁻⁷⁶. Dose to a target tissue depends on the initial deposition and subsequent retention of particles within the respiratory tract. In general terms, the particles with aerodynamic diameters over 10 µm are deposited in the extra-thoracic region (nasal and oral passages), the PM ranging from PM₁₀ to PM_{2.5} in the tracheobronchial region (trachea and bronchioles), while PM < 2.5 µm can reach the alveolar region (alveoli) (see Figure 7.1b).

Given that the smaller the PM the greater the damage generated (because they can penetrate deeper into the respiratory tract), this study aimed to interpret what may happen at the alveolar level to the PM_{2.5} and PM₁ that were characterized by SCA. To achieve this goal chemical equilibrium models were developed with the help of the MEDUSA program based on the information provided by SCA and simulating the conditions of the mammal's alveolus itself⁷². At this point, it should be highlighted that it is pretty difficult to define the total concentration of a given solid in some environments, such as lungs. Thus, the diagrams of Figure 7.13 are represented in a way that allows the researcher to work with different total concentrations of the studied components.

Figure 7.13 summarizes some results obtained in the chemical simulations done for the cases of Pb and Zn. Although the pH values that are represented range from 4 to 9, the grey shaded areas are indicative of the pH values which will not be (under any physiological condition) compatible with human life⁷⁷. In accordance with WHO

giza osasunean dituzten ondorioak estrapolatzeko⁸.

Arnastutako MPen dosia hainbat faktorek arautzen dute⁷⁴⁻⁷⁶. Itu den ehunera heltzen den dosia hasierako jalkitzearen eta arnas traktuaren barruko partikulen atxikipenaren arabera da. Oro har, 10 µm-tik gorako diametro aerodinamikoak dituzten partikulak eremu estratorazikoan uzten dira (sudurreko eta ahoko pasabideetan edo hodietan), MP₁₀ eta MP_{2,5} arteko MPak eremu trakeobronkialean (trakea eta bronkioloak), eta MP < 2,5 µm PMak, aldiz, albeolo-eremura irits daitezke (ikus 7.1b Irudia).

MPak zenbat eta txikiagoak izan, orduan eta handiagoa da sortutako kaltea (arnas traktuan sakonago sar daitezkeelako) eta azterketa honen helburua da SCAk ezaugarritutako MP_{2,5} eta MP₁ partikulekin albeolo-mailan zer gerta daitekeen interpretatzea. Helburu hori lortzeko, oreka kimikoko ereduak garatu ziren MEDUSA programaren laguntzarekin, SCAk emandako informaziotik abiatuta eta⁷² ugaztunaren albeoloaren beraren baldintzak simulatuz. Puntu honetan, aipatzekoa da nahiko zaila dela solido jakin baten guztizko kontzentrazioa definitzea zenbait inguruetan, biriketan adibidez. Hala, 7.13 Irudiko diagramak ikertzaileari aztertutako osagaien guztizko kontzentrazio desberdinekin lan egiteko aukera ematen dion moduan irudikatzen dira.

7.13 Irudian Pb-ren eta Zn-ren kasuetarako egindako simulazio kimikoetan lortutako emaitza batzuk laburbiltzen dira. Adierazten diren pH-balioak 4tik 9ra bitartekoak badira ere, grisez itzaldutako eremuak giza bizitzarekin bateragarriak izango ez diren pH-balioen adierazle dira (ezein baldintza fisiologikotan)⁷⁷. OMEren txostenen

reports, human exposure to Pb is estimated to account for 0.6% of the global burden of disease since this cumulative toxicant affects multiple body systems⁷⁸. Even if a major source of exposure to lead comes from inhalation, nowadays laboratories primarily assess Pb exposure with whole blood lead measurements⁷⁹.

The dissolution of zinc containing PM also has the potential to be absorbed into the bloodstream and transported to the heart, where it may well produce changes in cardiac function by altering the normal gene expression of some proteins⁸⁰. Consequently, it would be interesting to define if the Pb and Zn present in the different minerals found by SCA are able or not to reach the bloodstream.

As mentioned above, the major ores extracted were sphalerite (ZnS) and galena (PbS), both sulphide minerals of Zn and Pb, respectively. It is well-known that when the mine wastes are piled in tailings in open air, their molecular composition may remain unchanged over time or can suffer several weathering processes that finally lead to a change in the molecular composition of the mineral.

Therefore, several chemical simulations were done starting not only from the original ores, but also from the weathering products previously identified by SCA. Such simulations demonstrated that sulphide containing PM may easily degrade to sulphate, carbonate or oxide due to several reactions, not only under environmental conditions but also under the human physiological conditions.

When the first takes place and the original ores

arabera, gizakiak berunarekiko duen esposizioak munduko erikortasun-kargaren % 0,6 hartzen du, toxiko metatzaile horrek gorputzeko sistema anitzei eragiten baitie⁷⁸. Pb-rekiko esposizio-iturri garrantzitsu bat inhalaziotik datorren arren, gaur egun laborategiek berunarekiko esposizioa ebaluatzen dute nagusiki, odoleko Pb-ren neurketa guztien bidez⁷⁹.

Zn duten PM disoluzioak odol-uharak xurgatzeko eta bihotzera garraiatzeko ahalmena ere badu; izan ere, bihotzeko funtzioan aldaketak eragin ditzake proteina batzuen adierazpen geniko normala aldatzean⁸⁰. Beraz, hori guztiagatik, interesgarria litzateke definitzea ea SCAk aurkitutako mineraletan dauden Pb eta Zn gai diren edo ez odol-fluxura iristeko.

Lan honetan aipatu den bezala, ustiatutako mea nagusiak esfalerita (ZnS) eta galena (PbS) ziren; biak zinkeko eta berunezko sufredun mineralak, hurrenez hurren. Gauza jakina da meatze-hondakinak aire zabaleko hondakin antzuetan pilatzen direnean, haien konposizio molekularra aldatu gabe egon daitekeela denboran zehar, edo hainbat meteorizazio-prozesu jasan ditzakela, eta, ondorioz, mineralaren konposizio molekularra aldatu egiten dela.

Horregatik, hainbat simulazio kimiko egin ziren, jatorrizko mineraletatik ez ezik, SCAk alde zurretik identifikatutako meteorizazio-produktuetatik ere abiatuta. Simulazio horiek frogatzen dutenez, sulfuroa duten PMak erraz degradatu daitezke sulfatora, karbonatora edo oxidora hainbat erreakzioren ondorioz, ez bakarrik ingurune-baldintzetan, baita giza baldintza fisiologikoetan ere.

Lehenengoa gertatzen denean eta jatorrizko

are disaggregated into small PM preserving its chemical configuration, once inhaled they may suffer chemical modifications since the human physiological conditions are not necessarily the same as those of the natural environment^{81, 82}.

The simulations done with plattnerite (PbO_2) (see Figure 7.13a) showed that this solid phase can be dissolved, if not completely at least partially. In relation to these simulations, it can be said that the behaviour of this lead (IV) oxide (PbO_2) in the lungs is dose dependent. At low and normal concentrations (less than 10^{-4} mM) the PbO_2 is completely dissolved in the lung fluids, allowing its access into the bloodstream as lead tetrahydroxide (Pb(OH)_4). This kind of situation could be reached under acute exposures (characterized by their low exposure time). Unfortunately, these are the most unconscious and common forms of exposure to hazardous substances, since whoever it is exposed is not aware of the potential risks it poses. However, when the plattnerite (PbO_2) levels are very high (concentrations higher than those previously mentioned) it can be partially dissolved, approximately 10% of the total concentration of PbO_2 . This extreme situation may be achieved under chronic exposures.

Figure 7.13b shows the behaviour of the galena (PbS), which is neither dose nor pH-dependent and in all simulated cases remains almost completely in the solid form in the range of physiological pH (in lungs and blood⁷³) that is compatible with life. Since they remain practically insoluble in the liquid of the lungs, the risks associated with these PM would preferentially be focused at the alveolar level for interfering gas exchange.

mineralak PM txikietan konfigurazio kimikoa mantenduz sakabanatzen direnean, arnastuak direnean aldaketa kimikoak izan ditzakete, giza baldintza fisiologikoak ez baitira nahitaez ingurune naturalekoak bezalakoak^{81, 82}.

Platneritarekin (PbO_2) egindako simulazioek (ikus 7.13a Irudia) erakutsi zuten fase solido hori, erabat ez bada ere, zati batean behintzat desegin daitekeela. Simulazio horiei dagokienez, esan daiteke berun (IV) oxido (PbO_2) horrek biriketan duen portaera dosiaren araberakoa dela. Kontzentrazio baxuetan eta normaletan (10^{-4} mMtik beherakoak), PbO_2 erabat disolbatzen da biriketako jariakinetan, eta berun tetrahidroxido (Pb(OH)_4) gisa sar daiteke odolera. Egoera hori esposizio akutuetan lor daiteke (exposizio-denbora txikia dute). Zoritxarrez, horiek dira substantzia arriskutsuen eraginpean egoteko modurik inkontzienteenak eta ohikoenak. Izan ere esposiziopean dagoenak ez daki zer arrisku izan ditzakeen. Hala ere, platnerita-mailak (PbO_2) oso handiak direnean (aurretiaz aipatutakoak baino kontzentrazio handiagoak) partzialki desegin daiteke. Kantitate hori PbO_2 -aren guztizko kontzentrazioaren %10 ingurura hel liteke. Muturreko egoera hori esposizio kronikoetan lor daiteke.

7.13b Irudiak galenaren (PbS) portaera erakusten du. Ez dago ez dosiaren ez pH-aren mende, eta simulatutako kasu guztietan ia forma solidoan mantentzen da bizitzarekin bateragarria den pH fisiologikoaren tartean (biriketan eta odolean⁷³). Biriketako likidoan ia disolbaezin mantentzen denez, MP horiei lotutako arriskuak albeolo mailan kontzentratuko liriateke nagusiki, bertan ematen den gas-trukea oztopatu dezakeelako.

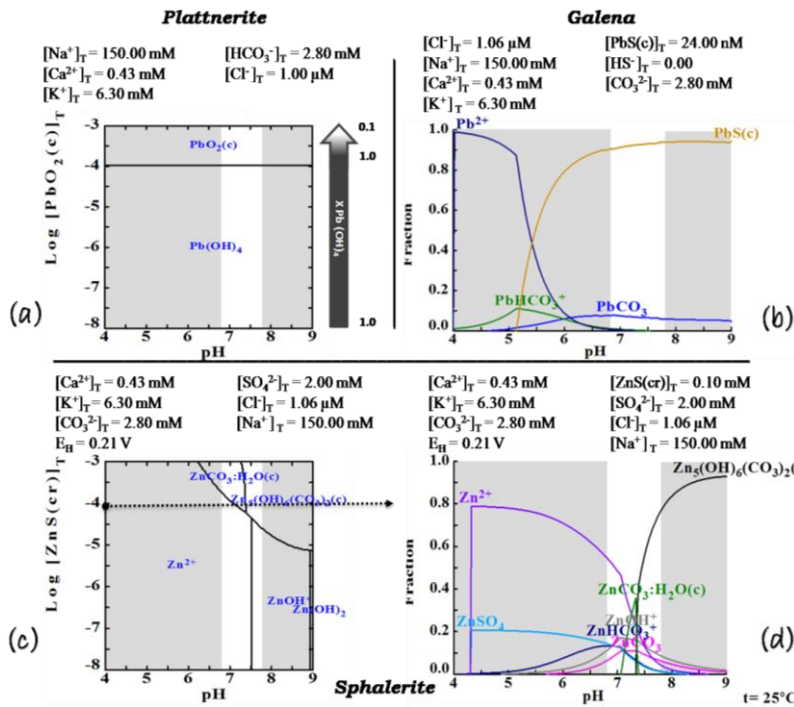


Figure 7.13 MEDUSA simulations done with the mineral phases identified by SCA: (a and b) galena (PbS) and (c and d) sphalerite (ZnS). The grey shaded areas indicate the pH values incompatible with human life. /

7.13 Irudia SCA bidez

identifikatutako fase mineralen MEDUSA simulazioak: (a eta b) galena (PbS) eta (c eta d) esfalerita (ZnS). Ereku grisek giza bizitzarekin bateraezina diren pH balioak adierazten dituzte.

The case of the sphalerite (ZnS), however, is completely different because its behaviour, besides being dose-dependent is also pH-dependent, showing higher solubility when the pH of the medium increases (see Figure 7.13c and 7.13d). At higher concentrations (chronic exposures) and at the pH values characteristic of blood (approximately 7.4⁷³), the fraction of the soluble compounds ($Zn^{2+} + ZnOH^+ + ZnHCO_3^+$) achieves 28% of the total Zn concentration. The simulations done with smithsonite ($ZnCO_3$), which is commonly formed from the weathering of sphalerite (ZnS) in karstic environments, came one with the trend of sphalerite (ZnS)PM.

By a comparison of the mobility of both metals, it can be noted that from the thermodynamical point of view Zn compounds are more labile (more easily transformed in other compounds) than the Pb ones since the soluble fractions of the chemical compounds responsible for that solubility are higher in all cases. The Zn mobility depends on many parameters (Zn^{2+} and Cl^- concentration, pH,

Esfaleritearen (ZnS) kasua, ordea, izan ere, dosi-mendekoa izateaz gain, pH-mendekoa ere bada, eta disolbagarritasun handiagoa erakusten du ingurunearen pH-a handitzen denean (ikus 7.13c eta 7.13dc Irudiak). Kontzentrazio handiagoetan (esposizio kroniko baten kasua izan litekeena) eta odolaren pH-aren balio bereizgarrietan (gutxi gorabehera 7.4koa dena⁷³), konposatu disolbagarrien frakzioa (Zn^{2+} gehi $ZnOH^+$ eta $ZnHCO_3^+$) Zn-en guztizko kontzentrazioaren % 28ra iristen da. Smithsonitarekin ($ZnCO_3$) egindako simulazioak esfalerita (ZnS) ingurune karstikoetan meteorizatuta sortu ohi dira, eta esfalerita (ZnS) MPren joerarekin bat etorri ziren.

Bi metalen mugikortasuna alderatuz gero, ikus daiteke ikuspuntu termodinamikoetik Zn-en konposatuak Pb-renak baino labilagoak direla (beste konposatu batzuetan errazago eraldatzen dira), disolbagarritasun hori eragiten duten konposatu kimikoen frakzio disolbagarriak handiagoak baitira kasu guztietan. Zn-aren mugikortasuna parametro askoren arabera da

etc.) and, therefore, any variation in the external conditions implies more relevant changes in its chemical distribution.

While not surprisingly, these were the most frequent metals found in PM, they were not the only ones. SCA also detected the presence of other elements whose toxicity has been broadly studied because of the risk they pose to human health^{81,82}. Such is the case of Ba, Cd, and Si (see Figure 7.12).

Inhalation of crystalline silica (SiO₂) produces a pulmonary reaction that leads to a permanent respiratory failure⁸³. Cristobalite and quartz are SiO₂ polymorphs that in the bibliography so commonly appear associated to silicosis. The silica dust can cause fluid build-up and scar tissue in the lungs that cuts down people ability to breathe⁸⁴⁻⁸⁸. Its behaviour could be somehow compared to that of the galena (PbS) previously explained.

Unlike other pneumoconiosis such as silicosis, baritosis may generate varying degree of disorders. The most extreme will encompass the two types of health diseases here exposed. It is well known that the impacts of the Ba are directly related with its solubility^{81,82}. Barytocalcite (BaCa(CO₃)₂) is a soluble mineral that can be dangerous, especially when it is present in powder form⁸⁷. Such seems to be the case of the PM of Figure 7.12c, which SEM image shows a non-crystalline mineral. The physic-chemical properties of this particle and the alveoli media will enable its partial dissolution into Ba²⁺ and BaCaCO₃. The first will easily reach the bloodstream and get spared into the human body, while the second will remain in the alveoli

(Zn²⁺ eta Cl⁻ kontzentrazioaren, pH-aren eta abarren arabera) eta, beraz, kanpoko baldintzetako edozein aldaketak aldaketa nabarmenagoak dakartza bere banaketa kimikoan.

Ez da harritzekoa PMetan aurkitutako metal ohikoenak horiek izatea, baina ez ziren bakarrak izan. SCAk beste elementu batzuen presentzia ere detektatu zuen, eta horien toxikotasuna asko aztertu da, giza osasunerako duten arriskuagatik^{81,82}. Esate baterako, Ba, Cd eta Si, besteak beste (ikus 7.12 Irudia).

Kristal-silizea (SiO₂) arnastuz gero, biriketako erreakzioa sortzen da, eta horrek arnas gutxiegitasun iraunkorra eragiten du⁸³. Kristobalita eta kuartzoa SiO₂-aren polimorfoak dira, eta bibliografian silikosiarekin lotuta agertzen dira normalean. Silize-hautsak likidoa eta orbain-ehuna metatzea eragin dezake biriketan, eta horrek murriztu egiten du pertsonen arnas ahalmena⁸⁴⁻⁸⁸. Bere portaera, nolabait, aurretiaz azaldutako galenarenarekin (PbS) aldera daiteke.

Beste pneumokoniosi batzuek ez bezala, hala nola silikosiak, baritosiak hainbat nahasmendu maila sor ditzake. Muturrekoenak hemen azaltzen diren bi gaixotasun sanitario motak bilduko ditu. Jakina da Ba-ren inpaktuak bere disolbagarritasunarekin lotura zuzena dutela^{81,82}. Bartokaltzita (BaCa(CO₃)₂) mineral disolbagarria da, eta arriskutsua izan daiteke, bereziki hauts forman dagoenean⁸⁷. Badirudi hori dela 7.12c Irudiaren MPren kasua, SEM irudiak erakusten duen mineral ez-kristalinoarena, alegia. Partikula horren eta ingurune albeolarraren propietate fisiko-kimikoek, Ba²⁺ eta BaCaCO₃ eratuko luketen disoluzio partziala ahalbidetzen dute. Lehena, erraz iritsiko da odol-fluxura eta giza gorputzean sartuz bertatik mugituko da; bigarrena, berriz, albeoloetan

interfering gas exchange.

Finally, but not less toxic, the presence of Cd should be highlighted. The cadmium carbonate is not only contained in the Right to Know Hazardous Substance List cited by different health and environmental protection agencies (OSHA, ACGIH, DOT, NIOSH, NTP, DEP, IARC, IRIS, US-EPA), but it is also included in the Special Health Hazard Substance List⁸⁹⁻⁹². As can be observed in Figure 7.14, the behaviour of otavite (CdCO_3) is dose and pH-dependent; like what happened with sphalerite (ZnS). However, the soluble compounds besides being less numerous (just CdHCO_3^+), are almost negligible (approximately 5%). The chemical simulation indicates that once in the alveoli the CaCO_3 PM will remain practically unaltered. Such inclusion will probably produce an obstructive lung disease (emphysema) that with the time and under conditions of chronic exposure can lead to lung cancer that can be fatal^{93, 94}.

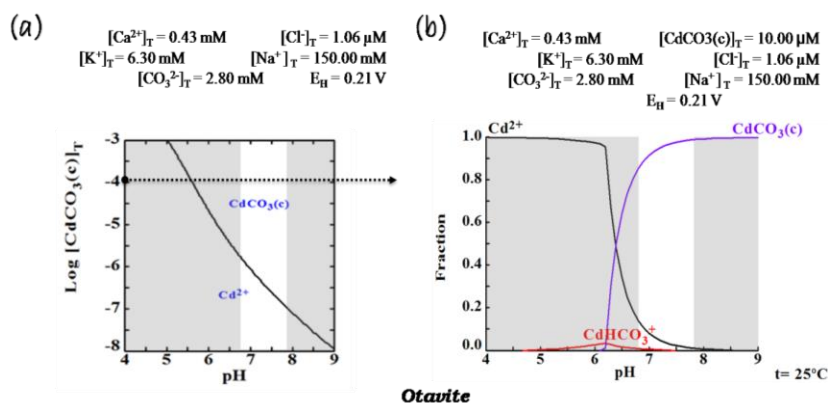


Figure 7.14 MEDUSA simulations done with otavite (CdCO_3) mineral detected by SCA. The grey shaded areas indicate the pH values incompatible with human life. / **7.14 Irudia** SCAk detektaturiko otabita mineralarekin (CdCO_3) egindako MEDUSA simulazioak. Grisez itzaldutako eremuek giza bizitzarekin bateraezinak diren pH-aren balioak adierazten dituzte.

The access of the PM to the bloodstream via dissolution/reprecipitation processes or direct transference as a solid phase involves a wider distribution of the metal in the body causing not only cardiovascular effects but also neurological diseases.

geratuko da gas-trukea oztopatuz.

Azkenik, nahiz eta hain toxikoa ez izan, Kadmio karbonatoa osasuna eta ingurumena babesteko agentziek (OSHA, ACGIH, DOT, NIOSH, NTP, DEP, IARC, IRIS, US-EPA) aipatzen duten Jakiteko Eskubidearen Substantzia Arriskutsuen Zerrendan agertzeaz gain, Osasunerako Substantzia Arriskutsu Berezien Zerrendan ere jasota dago⁸⁹⁻⁹². 7.14 Irudian ikus daitekeenez, otabitaren (CdCO_3) portaera dosiaren eta pH-aren arabera da, esfaleritarekin (ZnS) gertatzen zen bezala. Hala ere, konposatu disolbagarriak urriagoak izateaz gain (CdHCO_3^+ bakarrik), ia baztergarriak dira (% 5 inguru). Simulazio kimikoak adierazten du albeoloetan CaCO_3 MPn behin ia ez dela aldatuko. Horrek, ziurrenik, biriketako gaixotasun buxtzaile bat (enfisema) sortuko du, denborarekin eta esposizio kronikoko baldintzetan biriketako minbizi hilgarri bat eragin dezakeena^{93, 94}.

MPa disoluzio/birhauspeatze prozesuen bidez edo fase solido gisa zuzeneko transferentzia prozesuen bidez odol-fluxura sartzeak metala organismoan gehiago banatzea dakar, eta horrek, ondorio kardiobaskularrak ez ezik, gaixotasun neurologikoak ere eragiten ditu.

7.4 CONCLUSIONS.

The present chapter shows that a comprehensive characterization of atmospheric particles can be obtained using a complementary combination of different analytical methods, ranging from the determination of the microscopic features of individual particles to the advanced chemical characterization of complex molecules present in the PM. At this point, it should be highlighted that the results of this research have proven the viability and effectiveness of direct and non-destructive analytical methods for a complete characterization of PM that may pose important health risks. Furthermore, SCA that has been first applied to PM during this research has demonstrated the complementarities of the two techniques into a unique one for the characterization of the PM directly in the environmental matrixes where they were deposited. The analytical procedure followed has supplied highly valuable information required to interpret the influence of PM on pollution phenomena.

In summary, it could be noted that:

- i. the results obtained agree with the idea, which pointed to the non-vegetated soils as the main source of air pollutants in the studied area,
- ii. the development of this analytical methodology (SCA together with the chemical simulations) and its applications presents both challenging and good opportunities for future research in the study of air PM and its associated risks for human health, cultivation of plants, etc.,

7.4 ONDORIOAK.

Kapitulu honetan ikus daitekeenez, hainbat metodo analitikoren konbinazio osagarri bat erabiliz partikula atmosferikoen karakterizazio osoa lor daiteke. Metodo horiek banakako partikulen ezaugarri mikroskopikoak zehaztetik hasi eta PMan agertzen diren molekula konplexuen karakterizazio kimiko aurreratua egiten da.

Puntu honetara iritsita, nabarmendu behar da ikerketa honen emaitzek, osasun-arrisku garrantzitsuak ekar ditzaketen MPak erabat ezaugarritzeko asmoz, metodo analitiko zuzen eta ez suntsitzailen bideragarritasuna eta eraginkortasuna frogatu dutela. Gainera, ikerketa honetan lehen aldiz MPEi aplikatu zaien SCAk frogatu du bi tekniken osagarritasuna bakarria dela zuzenean ingurumen-matrizeetan lagata aurkitu diren MPen karakterizatorako. Jarraitutako prozedura analitikoak informazio oso baliotsua eman du MPEk kutsadura-fenomenoetan duten eragina interpretatzeko.

Laburbilduz, esan daiteke:

- i. lortutako emaitzak bat datozela landarerik gabeko lurzorua direla aztertutako eremuko kutsatzaile atmosferikoen iturri nagusiaren ideiarekin,
- ii. metodologia analitiko horren garapenak (SCA, simulazio kimikoekin batera) eta haren aplikazioek erronka eta aukera onak eskaintzen dituztela etorkizuneko ikerketetan atmosferako MPak eta haiei lotutako arriskuen azterketarako (adibidez, giza osasunarekin, landareen hazkuntzarekin eta abarrekin lotutako arriskuen azterketan).

- iii. the information obtained in this study is crucial for evaluating the chemical and physical properties of PM related to human health, and
- iv. the simulation processes done by MEDUSA help to understand whether the finest PM that reach the alveoli may dissolve in the alveoli liquid, promoting not only respiratory diseases but also cardiovascular or neuronal damages.
- iii. azterlan honetan lortutako informazioa funtsezkoa dela giza osasunarekin lotutako MPen propietate kimikoak eta fisikoak ebaluatzeko, eta
- iv. MEDUSA bidez egindako simulazio-prozesuek, albeoloetara iristen diren MP likido albeolarrean disolba daitezkeela ulertzen laguntzen dute, arnas gaixotasunak ez ezik, kalte kardiobaskularrak edo neuronalak ere sustatuz.

REFERENCES. / ERREFERENTZIAK.

- (1) Desauziers, V. *TrAC, Trends Anal. Chem.* 2004, 23, 252-260.
- (2) World Health Organization. Europe. *Air quality guidelines Global update 2005. Particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide - Summary of risk assessment.* WHO, Europe, 2005, 22 pp.
- (3) European Environmental Agency, EEA. Homepage: www.eea.europa.eu/themes/air
- (4) Environmental Protection Agency *National Ambient Air Quality Standards.* NAAQS, US-EPA, USA. Homepage: www.epa.gov/ttn/naaqs/criteria.html
- (5) European Environmental Agency. *Air-quality in Europe.* Ed. EEA, Europe. 2013, 9, 112 pp.
- (6) European Environmental Agency. *Air-quality in Europe.* Ed. EEA, Europe. 2014, 9, 84 pp.
- (7) Osornio-Vargas, A. R.; Serrano, J.; Rojas-Bracho, L.; Miranda, J.; García-Cuellar, C.; Reyna, M. A.; Flores, G.; Zuk, M.; Quintero, M.; Vázquez, I.; Sánchez-Pérez, Y.; López, T.; Rosas, I. *Chemos.* 2011, 83, 618-626.
- (8) Sawyer, K.; Mundandhara, S.; Ghio, A. J.; Madden, M. C. *J. Toxicol. Environ. Health, Part A.* 2010, 73, 41-47.
- (9) United States Environmental Protection Agency. *Air quality criteria for particulate matter.* Ed. US-EPA, USA. 2004, 2(2), 1148 pp.
- (10) World Health Organization. *Health Aspects of Air Pollution with Particulate Matter, Ozone and Nitrogen Dioxide.* WHO, Europe. 2003, 98 pp.
- (11) Artinano, B.; Salvador, P.; Alonso, D. G.; Querol, X.; Alastuey, A. *Environ. Pollut.* 2003, 125, 453-464.
- (12) Bogo, H.; Otero, M.; Castro, P.; Ozafran, M. J.; Kreiner, A.; Clavo, E. J.; Negri, R. M. *Atmos. Environ.* 2003, 37, 1135-1147.
- (13) Querol, X.; Alastuey, A.; Rodriguez, S.; Viana, M.; Arginano, B.; Salvador, P.; Mantella, E.; García do Santos, S.; Fernandez Patier, R.; de La Rosa, J.; Sanchez de la Campa, A.; Menendez, M.; Gil, J. J. *Sci. Tot. Environ.* 2004, 359-376.
- (14) Pope, C. A. III; Burnett, R. T.; Krewski, D.; Jerrett, M.; Shi, Y.; Calle, E. E.; Thun, M. *J. Circ.* 2009, 120, 941-948.
- (15) Raaschou-Nielsen, O.; Andersen, Z.; Hvidberg, M.; Jensen, S. S.; Ketzel, M.; Sørensen, M.; Loft, S.; Overvad, K.; Tjønneland, A. *Environ. Health Perspect.* 2011, 119, 860-865.
- (16) Oberdörster, G. *Int. J. Math. Phys. Eng. Sci.* 2000, 358, 2719-2740.
- (17) Park, K.; Cho, G.; Kwak, J. *Aerosol Sci. Technol.* 2012, 43, 375-386.
- (18) Dergham, M.; Lepers, C.; Verdin, A.; Billet, S.; Cazier, F.; Courcot, D.; Shirali, P.; Garçon, G. *Chem. Res. Toxicol.* 2012, 25, 904-919.
- (19) D'Almeida, G. A.; Koepke, P.; Shettle, E. P. *Atmospheric Aerosols: Global Climatology and Radiative Characteristics.* Ed. Deepak Pub., USA. 1991, 561 pp.
- (20) Park, K.; Cho, G.; Kwak, J. *Aerosol. Sci. Technol.* 2009, 43, 375-386.
- (21) Holloway, T.; Fiore, A.; Hastings, M. G. *Environ. Sci. Technol.* 2003, 37, 4535-4542.
- (22) Park, S. S.; Kim, Y. J. *Chemos.* 2005, 59, 217-226.
- (23) Dubey, B.; Pal, A. K.; Singh, G. *Atmos. Pollut. Res.* 2012, 3, 238-246.
- (24) Baulig, A.; Singh, S.; Marchand, A.; Schins, R.; Barouki, R.; Garlatti, M.; Marano, F.; Baeza-Squiban, A. *Toxicol.* 2009, 26, 126-135.
- (25) Danielsen, P. H.; Møller, P.; Jensen, K. A.; Sharma, A. K.; Wallin, H. *Chem. Res. Toxicol.* 2011, 24, 168-184.
- (26) McMurry, P. H.; Shepherd, M.; Vickery, J. *Particulate Matter Science for Policy Makers: A NARSTO Assessment.* Ed. CAM Press, USA. 2004, 660 pp.
- (27) Arditoglou, A.; Samara, C. *Chemosphere* 2005, 59, 669-678.
- (28) Shah, M. H.; Shaheen, N. *Atmos. Res.* 2010, 95, 201-223.
- (29) Rauch, S. and Morrison, G.M. *Urban Environment.* Proceedings of the 10th Urban Environment Symposium. Book chapter. Ed. Springer, Nederland. 2012, 451 pp.
- (30) Lu, Y.; Yin, W.; Huang, L. B.; Zhang, G. L.; Zhao, Y. G. *Environ. Geochem. Health.* 2011, 33, 93-102.
- (31) Betha, R.; Balasubramanian, R. *Atmos. Environ.* 2011, 45, 5273-5281.
- (32) Zheng, N.; Liu, J. H.; Wang, Q. C.; Liang, Z. *Sci. Tot. Environ.* 2010, 408, 726-733.
- (33) Inst. Earth Sci. Jaume Almera; CSIC, Health Inst. Carlos III; CIEMAT; Departamento de Geología, UHU; and UPV/EHU. *Estudio y evaluación de la contaminación atmosférica por material particulado en España. Niveles y Composición de PM10 y PM2.5 en España.* Ed. MMA, Spain. 2002, 203 pp.

- (34) Inza Agirre, A.; Sánchez Lorda, M.E.; Menéndez Martínez, M.; Ortega Cuesta, L.A.; Gil Ibarra, J.I. *Estudio de los niveles de PM10 y PM2.5 en un área urbana con influencia industrial siderometalúrgica (Basauri, Vizcaya)*. Ed. Central Pub. Serv. EJV, Spain. 2006, 118 pp.
- (35) Inza Agirre, A.; Sánchez Lorda, M.E.; Menéndez Martínez, M.; Ortega Cuesta, L.A.; Gil Ibarra, J.I. *Estudio de los niveles de PM10 y PM2.5 en un área urbana con influencia industrial siderometalúrgica (Beasain, Guipúzcoa)*. Ed. Central Pub. Serv. EJV, Spain. 2006, 124 pp.
- (36) Viana Rodríguez M.M. *Niveles, composición y origen del material particulado atmosférico en los sectores Norte y Este de la Península Ibérica y Canarias*. Ph.D. Thesis. Ed. Universitat de Barcelona, UB, España. 2003.
- (37) Querol, X.; Alastuey QA.; Rodríguez, S.; Plana, F.; Ruiz, C.R.; Cots, N.; Massagué, G.; Puig, O. *Atm. Environ.* 2001, 35, 6407-6419.
- (38) Artiñano, B.; Pujadas, M.; Plaza, J. Terés, J.; Cabal, H. *Characterization of a pollution episode in stagnant conditions in the greater Madrid area*. Ed. CEC, Spain. 1993, EUR 15609/1 EN; 474-479.
- (39) Rodríguez González, S. *Sources and processes affecting levels and composition of atmospheric aerosol in the Western Mediterranean*. Ph.D. Thesis. Ed. Universitat Politècnica de Catalunya, UPC, España. 2002.
- (40) Spurny, K. R. *Analytical Chemistry of Aerosols*. Ed. Lewis Pub., USA, 1999, 486 pp.
- (41) Naqwi, A. A.; Durst, F. *Appl. Opt.* 1993, 21, 4003-4018.
- (42) United States Environmental Protection Agency. *Air quality criteria for particulate matter*. Ed. US-EPA, USA. 1996, 1, 632 pp.
- (43) Prieditis, H. and Adamson, Y. R. *Exp. Lung Res.* 2002, 28, 563-576.
- (44) Braga, C. F.; Teixeira, E. C.; Meira, L.; Wiegand, F.; Yoneama, M. L. *Atmos. Environ.* 2005, 39, 1801-1815.
- (45) Fang, G. C. Huang, Y. L. *J. Hazard. Mat.* 2010, 180, 115-121.
- (46) Giugliano, M.; Lonati, G.; Butelli, P.; Romele, L.; Tardivo, R.; Grosso, M. *Atmos. Environ.* 2005, 39, 2421-2431.
- (47) Hueglin, C.; Gehring, R.; Baltensperger, U. Gysel, M.; Monn, C.; Vonmon, H. *Atmos. Environ.* 2005, 39, 637-651.
- (48) Lonati, G.; Giugliano, M.; Budelli, P.; Romele, L.; Tardivo, R. *Atmos. Environ.* 2005, 39, 1925-1934.
- (49) Viana, M.; Perez, C.; Querol, X.; Alastuey, A.; Nickovic, S.; Baldasano, J. M. *Atmos. Environ.* 2005, 39, 5343-5361.
- (50) Wu, Y.S.; Fang, G. C.; Lee, W. J.; Chang, C. C.; Lee, C. Z. *J. Hazard. Mat.* 2007, 143, 511-515.
- (51) Yatkin, S. and Bayram, A. *Atmos. Res.* 2007, 85, 126-139.
- (52) Karar, K. and Gupta, A. K. *Atmos. Res.* 2007, 81, 30-41.
- (53) Magas, O. K.; Gunter, J. T.; Regens, J. L. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2007, 14, 19-23.
- (54) Wild, P.; Bourgard, E.; Paris, C. *Method Mol. Biol.* 2009, 472, 139-167.
- (55) Weinbruch, S.; Ebert, M.; Gorzawski, H.; Dirsch, T.; Berg, T.; Steinnes, E. *J. Environ. Monit.* 2010, 12, 1064-1071.
- (56) Gupta, A. K.; Karar, K.; Srivastava, A. *J. Hazard. Mater.* 2007, 14, 19-23.
- (57) Astolfi, M. L.; Canepari, S.; Cardarelli, E.; Ghinghi, S.; Marzo, M. L. *Ann. Chim.* 2006, 96, 183-194.
- (58) Bings, N. H.; Bogaerts, A.; Broekaert, J. A. C. *Anal. Chem.* 2013, 85, 670-704.
- (59) Horan, A. J.; Gao, Y.; Hall IV, A. H.; Johnston, M. V. *Anal. Chem.* 2012, 84, 9253-9258.
- (60) Domingos, J. S. S.; Regis, A. C. D.; Santos, J. V. S.; de Andrade, J. B.; da Rocha, G. O. *J. Chromat. A.* 2012, 1266, 17-23.
- (61) Odziemkowski, M.; Koziel, J. A.; Irish, D. E.; Pawliszyn, J. *Anal. Chem.* 2001, 73, 3131-3139.
- (62) Lee, A. K. Y.; Chan, C. K. *Atmos. Environ.* 2007, 41, 4611-4621.
- (63) Potgieter-Vermaak, S. S.; Van Grieken, R. *Appl. Spectrosc.* 2006, 60, 39-47.
- (64) Vargas Jentsch, P.; Ciobota, V.; Kampe, B.; Rösch, P.; Popp, J. *J. Raman Spectrosc.* 2012, 43, 514-519.
- (65) Stefaniak, E. A.; Worobiec, A.; Potgieter-Vermaak, S.; Alsecz, S.; Van Grieken, R. *Spectrochim. Acta, Part B.* 2006, 61, 824-830.
- (66) Worobiec, A.; Potgieter-Vermaak, S.; Brooker, A.; Darchuk, L.; Stefaniak, E.; Van Grieken, R. *Microchem. J.* 2010, 94, 65-72.
- (67) Potgieter-Vermaak, S.; Van Grieken, R. *Spectrosc. Eur.* 2010, 22, 12-16.
- (68) Choel, M.; Debout, K.; Flament, P.; Lecornet, G.; Perdrix, E. Sobanska, S. *Atmos. Environ.* 2006, 40, 4439-4449.
- (69) RRUFF Downs, R.T. *The RRUFF Project: An Integrated Study of the Chemicals, Crystallography, Raman and Infrared Spectroscopy of Minerals*. Dpt. Geosciences, University of Arizona, USA. Homepage: <https://rruff.info/>

- (70) Collins, T. J. *BioTechno*. 2007, 43, S25-S30.
- (71) Puigdomenech, I. KTH Royal Inst. Tech., Dep. Chem., MEDUSA (Making Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms). Homepage: www.kemi.kth.se/medusa/
- (72) Nielson, D. W.; Goerke, J.; Clements, J. A. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. 1981, 78, 7119-7123.
- (73) Kidwell, C. B.; Ondov, J. M. *Aerosol Sci. Technol.* 2001, 35, 596-601.
- (74) Kim, C. S. *Respiratory Care* 2000, 45, 695-711.
- (75) Broday, D. M.; Georgopoulos, P. G. *Aerosol Sci. Technol.* 2001, 34, 144-159.
- (76) World Health Organization. *Global Health Risks: Mortality and Burden Disease Attributable to Selected Major Risks*. WHO, Europe. 2009, 70 pp.
- (77) Ng, A. W.; Bidani, A.; Heming, T. A. *Lung*. 2004, 182, 297-317.
- (78) World Health Organization. *Exposure to Lead: A Major Public Health Concern*. WHO, Europe. 2010, 6 pp.
- (79) Schütz, A.; Bergdahl, I. A.; Ekholm, A.; Skerfving, S. *Occup. Environ. Med.* 1996, 53, 736-740.
- (80) Graff, D. W.; Cascio, W. E.; Brackhan, J. A.; Devlin, R. B. *Environ. Health Perspect.* 2004, 112, 792-798.
- (81) World Health Organization. *Concise International Chemical Document 24. Crystalline Silica, Quartz*. Ed. WHO, Europe. 2000, 54 pp.
- (82) United States Environmental Protection Agency. *Fourth External Review Draft of Air Quality Criteria for Particulate Matter*. Ed. US-EPA, USA. 2003, 1(2), 924 pp.
- (83) United States Environmental Protection Agency. *Fourth External Review Draft of Air Quality Criteria for Particulate Matter*. Ed. US-EPA, USA. 2003, 2(2), 914 pp.
- (84) Raymond, D.; Harbison, M.M.; Bourgeois, Giffe, T.J. *Hamilton & Hardy's Industrial Toxicology*. 6th edition. Ed. John Wiley & Sons, Inc., USA. 2015, 1341 pp.
- (85) Dikshith, T.S.S. *Handbook of Chemicals and Safety*. Ed. CRC Press, Taylor & Francis Gr., USA. 2011, 408 pp.
- (86) Nordberg, G.F.; Fowler, B.A.; Nordberg, M. *Handbook on the Toxicology of Metals*. 4th edition. Ed. Elsevier, UK. 2015. 132 pp.
- (87) Centers for Disease Control and Prevention. *Fourth National Report on Human Exposure to Environmental Chemicals. Updated Tables*, Ed. CDC, USA. 2015, 1095 pp.
- (88) Agency for Toxic Substances & Disease Registry. ATSDR, USA. Homepage: www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/
- (89) United States Environmental Protection Agency. *List of lists. Consolidated List of Chemicals Subject to the Emergency Planning and Community Right-To-Know Act (EPCRA), Comprehensive Environmental Response, Compensation and Liability Act (CERCLA) and Section 112(r) of the Clean Air Act*. Ed. US-EPA, USA. 2015. 125 pp.
- (90) Occupational Safety & Health Administration. OSHA, USA. Homepage: www.osha.gov/SLTC
- (91) United States Environmental Protection Agency. *Integrated Risk Information System (IRIS). A-Z List of Substances*. US-EPA, USA. Homepage: <http://cfpub.epa.gov/ncea/iris/index.cfm?fuseaction=iris.showSubstanceList>
- (92) World Health Organization. *Air Quality Guideline for Europe*. 2nd edition. Ed. WHO, Europe. 2000. 288 pp.
- (93) World Health Organization. *Preventing disease through healthy environments. Exposure to Cadmium: A major public health concern*. Ed. WHO, Europe. 2010, 4 pp.
- (94) Enciclopedia de Salud y Seguridad en el Trabajo OIT. Tomo 2. *Metales: Propiedades químicas y toxicidad*. 4th edition, Ed. MTAASS, Spain. 2013, 76 pp.

Chapter 8 / 8. Kapituluua

CONCLUSIONS. /

ONDORIOAK.

"Si buscas resultados distintos, no hagas siempre lo mismo."

Albert Einstein (1879-1955).

When the possibility of doing the thesis arose, different scenarios were considered, among which the most environmental one was chosen: *the chemical characterization of the waste from an abandoned mine*.

Although it may seem to be a simple objective, nothing is further from reality when the study system is still in transformation. Nonetheless, mining sites are characterized by having the greatest environmental and landscape impact, where metal loads are generally of considerable dimensions.

Environmental analysis is one of the most important areas of the analytical chemistry due to the people's interactions with nature. Thus, the easing of the analysis of pollution in the human surroundings is a priority on the wellness of human beings.

In this work and following the objectives proposed along the chapters, some methodologies have been developed or enhanced over the existing processes, which can assist obtaining comprehensive results to have a better understanding of the environmental processes.

In the first incursions done for the visual inspection and to take the pulse of the location, the collection of solid samples (mainly soils and stones) was carried out. For the study of the stones, the technique applied was Raman spectroscopy. Nonetheless, its use -although in samples in the field of the cultural heritage- is common in the research group. For the exploration of the soils, however, the semiquantitative characterization via Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) and Optical Emission Spectrometer with Inductively Coupled Plasma

Doktorego-tesia egiteko aukera sortu zenean, hainbat eszenatoki aztertu ziren, eta horien artean ingurumenarekin lotura handienekoa aukeratu zen: *bertan behera utzitako meategi baten hondakinen karakterizazio kimikoa*.

Helburu erraza dirudien arren, ezer ez dago errealtatetik urrunago azterketa-sistema bera oraindik eraldatzen ari denean. Izan ere, meatzte-ustiategiek ingurumen- eta paisaia-inpaktu handienetakoa suposatzen dutenen jardueren zerrendan aurkitzen dira bertan aurkitzen diren metalen kargak handiak izaten baitira.

Ingurumen-analisia kimika analitikoaren arlo garrantzitsuenetako bat da, mundu zabaleko edozein giza taldek naturarekin dituen elkarrekintzengatik. Hori dela eta, gizakien ongizaterako ezinbestekoa da giza ingurunekeo kutsaduraren azterketa lehenestea.

Ikerketa lan honetan, aurretiko kapituluetan zehar proposatutako helburuei jarraikiz, dauden prozesuei buruzko metodologia batzuk garatu edo hobetu dira, beti ingurumen-prozesuak hobeto ezagutzeko emaitza integralak lortzen lagun dezaketenak.

Ikuskapen bisuala egiteko eta kokapenaren pultsua hartzeko egindako lehen bisitaldietan, lagin solidoak bildu ziren (batez ere zoruak eta harriak). Harriak aztertzeko, Raman espektroskopia erabili zen. Puntu honetan esan beharra dago, ikerketa-taldean ohikotasunez erabiltzen den teknika bada ere, bere erabilgarritasuna kultura-ondarearen esparruko laginetan izan dela. Lurzoruen azterketa kuantitatiborako, ordea, induktiboki akoplatutako plasmadun emisio atomikoko espektrometroa (ingelesezko *Optical Emission Spectrometer with Inductively Coupled*

(ICP-OES) was chosen. Additionally, to find a chemically friendly alternative analytical method the applicability of Scanning Electron Microscope - Energy Dispersive Spectroscopy (SEM-EDS) for metal quantification purposes was considered. and proven to be suitable for the determination of some hazardous elements present in mine soils.

The high concentrations (mostly over hundreds of parts per million) of metals and metalloids in the soils together with the mineral phases identified in the wastes indicated an important source of contamination. A pollution this that due to the orography and meteorology is very probable to persist due to weathering processes and migrate to the surrounding areas.

Perhaps due to the occasional infeasibility of taking samples (i.e., along the galleries), perhaps due to the need to reduce analysis times, or even due to the size of this type of locations, the use of in situ techniques becomes essential. Being this an environmental study, an attempt to find a more environmentally friendly (avoiding the intermediate residues derived from destructive quantification processes) methodology was followed. Although after a bibliographical consultation it was seen that soils are not usually the most common matrix in which to apply Raman spectroscopy, the present study has demonstrated its feasibility. In fact, after the acquisition of field instruments for elemental analysis, it has been

Plasma, ICP-OES) eta induktiboki akoplaturiko plasma iturridun masa-espektrometroak (ingelesezko *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, ICP-MS*) erabili ziren hasiera batean eta aldiro ikerketan zehar. Lana aurrera joan ahala, aldiz, ingurumenarekiko jasangarriagoa den metodo analitiko alternatibo bat aurkitzeko asmotan, X izpien energia-dispersioaren espektroskopiari akoplatutako ekorketa bidezko mikroskopia elektronikoaren (ingelesezko *Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive Spectroscopy, SEM-EDS*) erabilgarritasuna aztertu zen kutsatzaile metalikoen kuantifikaziorako.

Lurzoruetan metalen eta metaloideen kontzentrazio handiek (gehienak milioiko ehunka zati baino gehiagotan aurkituak) eta hondakinetan identifikatutako fase-mineralek gaur egun jarraitzen duen kutsadura iturri garrantzitsua adierazten zuten. Kutsadura hori, tokiko orografiaren eta meteorologiaren ondorioz, oso litekeena da bere horretan jarraitzea eta higadura-prozesuen ondorioz inguruko lekuetara migratzea.

Agian lagin-bilketak egoki egiteko bideraezintasunak izan ditugulako (adibidez, galerietan zehar ziurtasun neurriak funtsezkoak izanik hormak pikatzea ez zen aukera izan), agian lagin kopuruengatik analisi-denborak murriztu behar direlako, edo horrelako lokalizazioen tamaina dela-eta, ezinbestekoa da *in situ* teknikak erabiltzea. Esku artean dugun hau ingurumen-azterketa bat izanik, zer hobe ingurumena gehiago errespetatzen duen metodologia bat bilatzen saiatzea baino? (kuantifikazio-prozesu suntsitzaileetatik eratorritako bitarteko hondakinak saihestuz). Miaketa bibliografiko baten ondoren ikusi zen lurzorua ez direla Raman espektroskopia

possible to successfully characterize the molecular phases (Raman spectroscopy) and elemental composition (Micro-Spectroscopy of X ray fluorescence, μ -ED-XRF) of both, the interior of the mine and the outdoor surroundings.

This methodology easing direct analysis of soils using spectroscopic techniques can expedite the characterization of toxic metal species and evaluation of the potential risks that metal pollution on an area can cause. The distinction between using or not the in-lab instrumentation, is the difference between (1) finding a better resolved Raman spectra and (2) making use of a focussing camera that enables discerning among particles/areas. This way, the unequivocal identification of potentially toxic compounds can be ensured.

Although the previous methodology can be powerful to easily find out potential harmful compounds in soil samples, the availability of metals through mobilization processes is subjected to soil matrix and the characteristics of the waters they may be in contact with. Taking in mind that the physicochemical characteristics of environmental compartments can greatly change from place to place, the availability of metals in environmental bodies must be studied in such conditions or the most similar ones. Though the rainwater was artificially recreated, it base prepared based on the analysis of real rainwaters collected in the mine district. The use of more real

aplikatzeko matrizerik ohikoenak, baina azterlan honek meatze lurren analisirako bideragarria dela frogatu du. Ikerketa taldeak analisi elementalerako landa-tresnak eskuratu ondoren, meategiko mineralen (bai meategiaren barrualdekoak bai kanpoaldekoak) fase molekularrak (Raman espektroskopia) eta konposizio elementalak (X izpiko fluoreszentzia mikroespektroskopia, μ -ED-XRF, ingelesezko *Micro-Spectroscopy of X-ray fluorescence*) arrakastaz ezaugarritu ahal izan dira.

Teknika espektroskopikoen bidez lurzoruak zuzenean aztertzea errazten duen metodologia horrek arindu egin dezake espezie metaliko toxikoen karakterizazioa eta eremu batean metalen bidezko kutsadurak eragin ditzakeen arriskuen ebaluazioa. Laborategiko tresneria erabiltzearen edo ez erabiltzearen arteko bereizketaren zergatia da (1) hobeto ebatzitzako Raman espektro bat aurkitzea eta (2) partikulak/eremuak bereiztea ahalbidetuko duen fokuratze-kamera bat erabiltzea. Horrela, toxikoak izan daitezkeen konposatuak zalantzarik gabe identifikatzen direla bermatu daiteke.

Nahiz eta aurreko metodologia indartsua izan daitekeen lurzoru-laginetan izan daitezkeen konposatu kaltegarri potentzialak erraz aurkitzeko Mobilizazio-prozesuen bidez metalen erabilgarritasuna lurzoruaren matrizeari eta kontaktuan egon daitezkeen uren ezaugarriei lotuta dago. Ingurumen-konpartimentuen ezaugarri fisiko-kimikoak leku batetik bestera asko alda daitezkeela kontuan hartuta, metalen eta metaloideen eskuragarritasuna aztertu nahiko balitz, egoera horietan berdinetan edo antzekoetan egin behar da. Lanean euri-ura artifizialki birstortu bazen ere, zonaldean bildutako euri-ur errealean analisitik abiatuta prestatu zen.

water samples instead of those solvents proposed by official methods to mobilize metals assists getting closer results to what is happening in the open environmental system. Although more parameters are necessary to be considered to mimic all the processes involved in soils, the suggested method probably is better because it considers the real naturally occurring processes.

Chemical modelling may be considered as another green contribution to the study. They were not just computational approaches based on theoretical conditions or variables. They were always done by introducing real data and parameters that were obtained in different samples, solid or liquid. The presence of the solid chemical species proposed in the different thermodynamic models was instrumentally corroborated by Raman spectroscopy, endorsing the methodology as a very useful tool with various applications.

When handling samples for the correct and completest study of tiny particles (i.e., atmospheric PM), special care must be taken. That is why the feasibility of a newly developed spectroscopic approach was verified, the Structural and Chemical Analyser (SCA). This methodology was successfully applied during this research to obtain simultaneous information related to the shape and, both elemental and molecular compositions of PMs.

Once all these evaluations of the system have been made, metal bioavailability can be checked out by the analysis of certain sentinel organisms

Metalak eta metaloideak mugiarazteko erabiltzen diren metodo ofizialek proposatutako disolbatzaileen ordez, ur-lagin errealagoak erabiltzeak ingurumen-sistema irekian gertatzen denetik gertuago dauden emaitzak lortzen laguntzen du. Lurzoruetan inplikaturako prozesu guztiak imitatzeko parametro gehiago kontuan hartu behar diren arren, iradokitako metodoa agian hobea izango da, benetako prozesu naturalak kontuan hartzen dituelako.

Modelizazio kimikoa azterketarako erabilgarri izan litekeen beste ekarpen ekologikotzat har daiteke. Lanean zehar hauek ez dira soilik baldintza edo aldagai teorikoetan oinarritutako planteamendu konputazionalak. Datu eta parametro errealak sartuz egin dira beti, .lagin-mota zelakoa izanda ere (solidoa edo likidoa) Proposatutako espezie kimiko solidoen presentzia eredu termodinamiko ezberdinetan instrumentalki berretsi zen Raman espektroskopiaren bidez, metodologia hainbat aplikazio dituen tresna oso erabilgarri gisa bermatuz.

Partikula ñimiñoak (PM atmosferikoak) zuzen eta zehatz aztertzekeo laginak maneiatzen direnean, kontu handiz ibiltzea berebizikoa da. Horregatik, ikuspegi espektroskopiko garatu berri baten bideragarritasuna aztertu zen, analizatzaile estrukturala eta kimikoa (ingelesezko *Structural and Chemical Analyser, SCA*) deritzona. Ikerketa honetan jasotzen den legez, metodologia hori arrakastaz aplikatu da aireko PM ezberdinen formari eta konposizio elementalari eta molekularri buruzko aldebereko informazioa lortzeko.

Sistemaren ebaluazio horiek guztiak egin ondoren, organismo zentinela batzuen analisiaren bidez bioeskuragarritasun metalikoa egiazta

such as earthworms. However, the analysis of metals in such complicated matrix is still being an analytical challenge. Though no result has been included in the present work, it could be said that the first steps in the use of spectroscopic techniques were done. In fact, the results are optimistic in the use of Transmission Electron Microscopy-Energy Dispersive Spectroscopy (TEM-EDS) and Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive Spectroscopy (SEM-EDS) (see Appendix). This could be a good line of future work in the collaboration of different research groups.

To sum up, the present work demonstrates that more direct studies using spectroscopic techniques alone are a source of valuable and promising analytical methodologies in the field of soil contaminated by mining activities. However, in cases of lack of accessibility with the measurement devices mentioned during the work, it can be concluded that punctual combinations with conventional and destructive analytical techniques (i.e., ICP-MS) also make a very positive synergy. In any case, regardless of the path followed and living in the digital era in which we live, it has been shown that the benefits of computational models have brought more cohesion to the research work.

Besides, considering that chemical analyses support the advance of fundamental knowledge in many environmental areas, and to make sense to all the data it should be handled, it is needed to

daiteke, hala nola lur-zizareen bidez. Hala ere, hain matrize konplexuan metalen analisiak erronka analitikoa izaten jarraitzen du. Lan honetan emaitzarik sartu ez bada ere, esan daiteke teknika espektroskopikoak erabiltzeko lehen urratsak eman zirela. Izan ere, aurrera daiteke emaitzak baikorrak izan direla X izpien energia-dispersiboaren espektroskopiari akoplatutako transmisio bidezko mikroskopia (ingeleseko *Transmission Electron Microscopy-Energy Dispersive Spectroscopy, TEM-EDS*) eta X izpien energia-dispersiboaren espektroskopiari akoplatutako ekorketa bidezko mikroskopia elektronikoa (ingeleseko *Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive Spectroscopy, SEM-EDS*) erabiltzean (ikus Eranskina). Hori etorkizuneko lan-ildo on bat izan liteke hainbat ikerketa-talderen arteko lankidetzan aritzeko.

Laburbilduz, lan honek erakusten duenez, meatze-jarduerak kutsatutako lurzoruen eremuan teknika espektroskopikoak soilik erabiltzen dituzten azterlan zuzenagoak metodologia analitiko baliotsuen eta oparoen iturri dira. Lanean zehar aipatutako neurketa-tresnekin irisgarritasunik ez dagoen kasuetan, ordea, ondoriozta daiteke teknika analitiko konbentzionalekin eta suntsitzaileekin (adibidez, ICP-MS) konbinazio puntualek ere sinergia oso positiboa egiten dutela. Edonola ere, bizi garen aro digitalean bizitako bidea alde batera utzita, frogatu da eredu konputazionalen onurek kohesio handiagoa ekarri diotela ikerketa-lanari.

Gainera, sistemaren ikuspegi osatuena lortzeko kontuan hartu behar dira batetik analisi kimikoek funtsezko ezagutzaren aurrerapena babesten dutela ingurumen-arlo askotan, eta, bestetik,

share information among all the research areas taking part in environmental comprehensive investigations to get the completest view of the system.

Apart from the applicability of the analytical developments achieved in this Ph.D. thesis to perform a complete characterization of the mineral compounds around an abandoned mining area, and their possible transformations to other minerals through chemical simulation studies, it appears a critical open question: we have identified a wide area, downhill of the main entrance of the old mine, that is acting as secondary source of pollutants through runoff water (washing processes by snow melting and/or rain) and wind dispersion of fine particles containing important amounts (at micrometric scale) of heavy metals.

Then, other professionals (from other areas of knowledge) should continue this work and estimate (a) the amount (mass) of the metals retained downwards to the main entrance of the old mine, (b) the amount of heavy metal released yearly through the aqueous and air compartments, (c) the risks associated to the river and ground waters, (d) the risks associated to human and animal health taken into account the fine particles and the dissolved ions that can be transported and settled/precipitated far away from their emission source.

erabili beharreko datu guztiei zentzua emateko beharrezkoa dela informazioa partekatzea ingurumen-ikerketan integraletan parte hartzen duten ikerketa-arlo guztien artean.

Doktorego-tesi honetan lortutako garapen analitikoan aplikagarritasunaz gain, abandonatutako meatze-eremuan dauden konposatu mineralen karakterizazio osoa egitean, eta simulazio kimikoko azterketen bidez beste mineral batzuetara eraldatzeko gaitasuna aztertzean, arazo kritiko bat aurkitu da: meatze-ahotik maldan behera isurketa-uren bidez (elur urtzearen eta/edo euri-uren bidezko garbiketa-prozesuak) eta metal astunen kantitate garrantzitsuak dituen partikula finen (eskala mikrometrikotan) barreiatzen eolikoen bidez, kutsatzaileen bigarren mailako iturri gisa jokatzen duen zonalde zabal bat dago.

Horregatik guztiagatik, beste jakintza-arlo batzuetakoek profesionalek lan horrekin jarraitu beharko lukete, eta (a) meategi zaharraren sarrera nagusitik beherantz metatutako metalen kantitatea (masa) kalkulatzeko, (b) uretako eta aireko ingurumen-konpartimentuetatik urtero askatzen den metal astunen kantitatea definitzeko, (c) ibaiko eta lurreko urei lotutako arriskuak aztertzeko, eta (d) gizakien eta animalien osasunari lotutako arriskuak definitzea - partikula finak eta disolbaturiko ioiak kontuan hartzen dituen -, beren emisio-iturritik urrun garraiatu eta laga/hauspeatu daitezkeelako.

8.1 SCIENTIFIC PRODUCTION FROM THE Ph.D. THESIS.

8.1 DOKTOREGO-TESIAREN EKOIZPEN ZIENTIFIKOA.

8.1.1 Papers from the Ph.D. Thesis.

8.1.1 Doktorego-tesiaren artikuluzientifikoak.

- 1.- N. Goienaga, N. Arrieta, J.A. Carrero, M. Olivares, A. Sarmiento, I. Martinez-Arkarazo, L.A. Fernández, J.M. Madariaga (2011) *Micro-Raman spectroscopic identification of natural mineral phases and their weathering products inside an abandoned zinc/lead mine*. Spectrochimica. Acta Part A. 2011, 80, 66-74. <http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2011.01.032>
- 2.- N. Goienaga, J.A. Carrero, M. Olivares, L.A. Fernández, J.M. Madariaga (2012) *Non-destructive Analytical Methodologies for the mineralogical characterization of mine materials*. Macla. 2012, 16, 182-183. ISSN 1885-7264
- 3.- N. Goienaga, A. Sarmiento, M. Olivares, J.A. Carrero, L.A. Fernández, J.M. Madariaga (2013) *Emerging Application of a Structural and Chemical Analyzer for the Complete Characterization of Metal-Rich Particulate Matter*. Analytical Chemistry. 2013, 85, 7173-7181. <http://dx.doi.org/10.1021/ac400878y>
- 4.- N. Goienaga, J.A. Carrero, D. Zuazagoitia, J.I. Baceta, X. Murelaga, L.A. Fernández, J.M. Madariaga. *Recrystallization and stability of Zn and Pb minerals on their migration to groundwater in soils affected by Acid Mine Drainage under CO₂ rich atmospheric waters*. Chemosphere. 2015, 119, 727-733. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.07.081>

8.1.2 Proceedings from International Congresses.

8.1.2 Nazioarteko kongresuetako aktak.

- 1.- N. Goienaga, J.A. Carrero, A. Sarmiento, M. Maguregui, L.A. Fernández, J.M. Madariaga. *Evaluation of polluted soils by means of combined elemental and molecular spectroscopic analysis*. XXI RNE V CIE. XXI Reunión Nacional de Espectroscopía V Congreso Ibérico de Espectroscopia. 2008, Murcia, Spain. Poster Communication.
- 2.- N. Goienaga, J.A. Carrero, I. Martinez-Arkarazo, K. Castro, G. Arana, L.A. Fernández, J.M. Madariaga. *Raman spectroscopy coupled to thermodynamic speciation as a tool to diagnose the impact of materials from abandoned blende/galena mines on surrounding soils*. ICORS XXI. XXIst International Conference on Raman Spectroscopy. 2008, London, Great Britain. Poster Communication.
- 3.- N. Goienaga, A. Vallejo, J.A. Carrero, I. Alonso, L.A. Fernández, J.M. Madariaga. *Soil chemical composition of an abandoned Zn/Pb mine: a first step for the environmental risk assessment of the chronic pollution in the surrounding abiotic and biotic communities*. EUROAnalysis. 2009, Innsbruck, Austria. Poster Communication P098-A2.
- 4.- N. Goienaga, J.A. Carrero, M. Olivares, K. Castro, L.A. Fernández, J.M. Madariaga. *Mineral phases identification inside an abandoned Zn/Pb mine*. CSI. XXXVI. Colloquium Spectroscopicum Internationale. 2009, Budapest, Czech Republic. Oral Communication (OL39).
- 5.- N. Goienaga, N. Arrieta, J.A. Carrero, M. Olivares, A. Sarmiento, I. Martinez-Arkarazo, L.A. Fernández, J.M. Madariaga. *Micro-Raman Spectroscopy as a tool for the identification of minerals phases formed in weathering processes inside an abandoned Zn/Pb mine*. GEORAMAN, Australia. 9th International

- Conference on Raman Spectroscopy Applied to the Earth Sciences – Sensu Latu. 105. 2010, Sydney, Australia. Poster Communication.
- 6.- N. Goienaga, J.A. Carrero, I. Arrizabalaga, N. Arrieta, L. Gómez-Nubla, J. Aramendia, L.A. Fernández, J.M. Madariaga. *Modelling and prediction of the composition of the lixiviates inside an abandoned blende/galena mine*. International Symposium on Metal Complexes. XXI Italian-Spanish Congress on Thermodynamics of Metal Complexes. 2010, Bilbao, Spain. Poster Communication P11, 86.
 - 7.- N. Goienaga, J.A. Carrero, I. Arrizabalaga, J. Bustamante, L.A. Fernández, J.M. Madariaga. *Analysis of health and environmental risk assessment of an abandoned Zn-Pb mine through the weathering processes of the local minerals*. CORALS, Conference in the Micro-Raman and Luminescence in Earth and Space Sciences. 2011, Madrid, Spain. Poster Communication 35.
 - 8.- N. Goienaga, L. Kortazar, R. Gzlez-Turrión, J.A. Carrero, M. Olivares, A. Sarmiento, L.A. Fernández, J.M. Madariaga (2011) *Hazardous heavy metals washing by rainwater in Chronically polluted areas*. ISMEC Acta, International Symposium on Metal Complexes. 2011. Giardini Naxos, Italy. Poster Communication P22 (1, 119-120).
 - 9.- N. Goienaga, L. Kortazar, R. González-Turrión, O. Gómez-Laserna, J.A. Carrero, L.A. Fernández, J.M. Madariaga. *Influence of soil organic matter in the leaching process of hazardous heavy metals*. ISMEC Acta, International Symposium on Metal Complexes. 2011. Giardini Naxos, Italy. Poster Communication P24 (1, 123-124).
 - 10.- N. Goienaga, A. Sarmiento, I. Ibarrondo, A. Vallejo, L.A. Fernández, J.M. Madariaga (2011) *Bio-passive samplers: application of lichen communities for heavy metal pollution monitoring in an abandoned mine*. 4th International Passive Sampling Workshop and Symposium, 2011 Cracow, Poland. Poster Communication 11, 77.
 - 11.- N. Goienaga, L.A. Fernández, J.M. Madariaga. *Arsenic speciation at the molecular level in the indoor and outdoor materials of an abandoned Pb-Zn mine (Lanestosa, Biscay, north of Spain). Implications for natural environmental impacts*. TRACESPEC 13th Workshop on Progress in Trace Metal Speciation for Environmental Analytical Chemistry. 2011, Pau, France. Poster Communication.
 12. N. Goienaga, J.A. Carrero, A. Sarmiento, J.I. Baceta, X. Murelaga, L.A. Fernández, J.M. Madariaga. *In situ vs. Laboratory spectroscopic characterisation of several pollutants in abandoned iron-copper and zinc-lead mines*. EUROanalysis, 16th European Conference on Analytical Chemistry. 2011, Belgrade, Serbia. Poster Communication AS14 (Session B).
 - 13.- N. Goienaga, J.A. Carrero, A. Sarmiento, J.I. Baceta, X. Murelaga, L.A. Fernández, J.M. Madariaga. *In situ monitoring of weathering processes of the hazardous constituents derived from mining activities. A case study inside and outside a blende-galena mine*. EUROanalysis, 16th European Conference on Analytical Chemistry. 2011, Belgrade, Serbia. Poster Communication EN29 (Session B) Belgrade, Serbia.
 14. N. Goienaga, L. Kortazar, Raquel González-Turrión, I. Arrizabalaga, J.A. Carrero, L.A. Fernández, M. Olazabal, J.M. Madariaga. *Risky leachates, a chronic problem of abandoned mines*. EMEC, 12th European Meeting on Environmental Chemistry. 2011, Clermont Ferrand, France. Poster Communication P22, 77.
 - 15.- N. Goienaga, A. Giakoumaki, L. Kortazar, A. Tirapu, M. Olivares, A. Sarmiento, L.A. Fernández, J.M. Madariaga. *Spectroscopic analysis: a tool for the health risk assessment of the atmospheric*

particulate matter derived from mine-tailing erosion. GEORAMAN Xth International Conference on Raman Spectroscopy Applied to the Earth Sciences sensu lato. 2012, Nancy, France. Poster Communication 241-242.

- 16.- A. Tirapu, L. Kortazar, N. Goienaga, M. Olivares, J.A. Carrero, J.M. Madariaga, L.A. Fernández. *Metal leaching capacity of rainwater in an abandoned lead-zinc mine*. ISMEC Acta, XXII International Symposium on Metal Complexes. 2012. Lisbon, Portugal. Oral Communication OC1.
- 17.- N. Goienaga, A. Sarmiento, L. Kortazar, L.A. Fernández, J.M. Madariaga (2013) *Characterization of the solubility of metal rich PMs in human lungs Health risk assessment based on the solubility of metal rich PMs in human lungs*. ISMEC Acta, International Symposium on Metal Complexes. 2013, Burgos, Spain. Oral Communication 3, 81-82.

Chapter 9 / 9. Kapituluua

APPENDIX. /

ERANSKINA.

"La naturaleza no revela sus misterios de una vez para siempre"

Séneca. Cuestiones Naturales, libro 7, siglo I.

9.1 MINING ISTRICCT INVOLVED.

9.1.1 Mining history.

Old miners described that as they progressed with the activities large cavities were circumstantially opened. From the *Aranzadi* association and members of different caving associations confirmed that ¹⁻³:

- Thanks to the information provided by the miners about the cavities, several surveys were conducted since 1963.
- The cavities are inner chasms known as *soplados* (see Figure 9.1). Those located closer to the mining activity were used to dump debris.



Figure 9.1 Several photos of the *Mina Txomin* and its *soplados* provided by the different speleological associations contacted ⁴⁻⁸ / **9.1 Irudia** Txomin meategiko argazki batzuk eta kontaktuan jarritako elkarte espeleologikoei emandako *soplado*etakoak ⁴⁻⁸.

- Mining has revealed these caving phenomena that otherwise will not be known because their hoodoos have no continuity to the exterior.

9.1 AZTERTUTAKO MEHATZE-EREMUA.

9.1.1 Meatzaritzaren historia.

Aintzinako meatzariek deskribatu zutenek, jarduerekin aurrera egin ahala, barrunbe handiak irekitzen ziren. Aranzadi elkartetik eta espeleologiako hainbat elkartetako kideek baieztatu zutenaren arabera ¹⁻³:

- Meatzariek barrunbeei buruz emandako informazioari esker, 1963tik hainbat prospekzio egin ziren.
- Barrunbeak *soplado* izenez ezagutzen diren barruko leizeak dira (ikus 9.1 Irudia). Meatzaritzak jardueretatik hurbilen zeudenak hondakinak botatzeko erabiltzen ziren.

- Meatzaritzak agerian utzi ditu fenomeno horiek. Bestela, haien tximiniek kanpora begirako jarraitutasunik ez dutenez, ez lirateke ezagutuko.



Figure 9.2 Speleologic maps of the chasm 8 of *Coto Txomin* ⁵. / 9.2 Irudia Koto Txomineko 8. *sopladoaren* plano espeleologikoa ⁵.

9.1.2 General site conditions of the studied mine.

- General features of interest: climatology and bioclimatology, hydrology, and vegetation among others.

Figure 9.3 includes maps of some of the most important climatic parameters of the Iberian Peninsula.

9.1.2 Meategiaren zonaldearen baldintza orokorrak.

- Intereseko ezaugarri orokorrak: klimatologia eta bioklimatologia, hidrologia eta landaretza, besteak beste.

9.3 Irudian Iberiar Penintsulako klima-parametro garrantzitsuenetako batzuen mapak ageri dira.

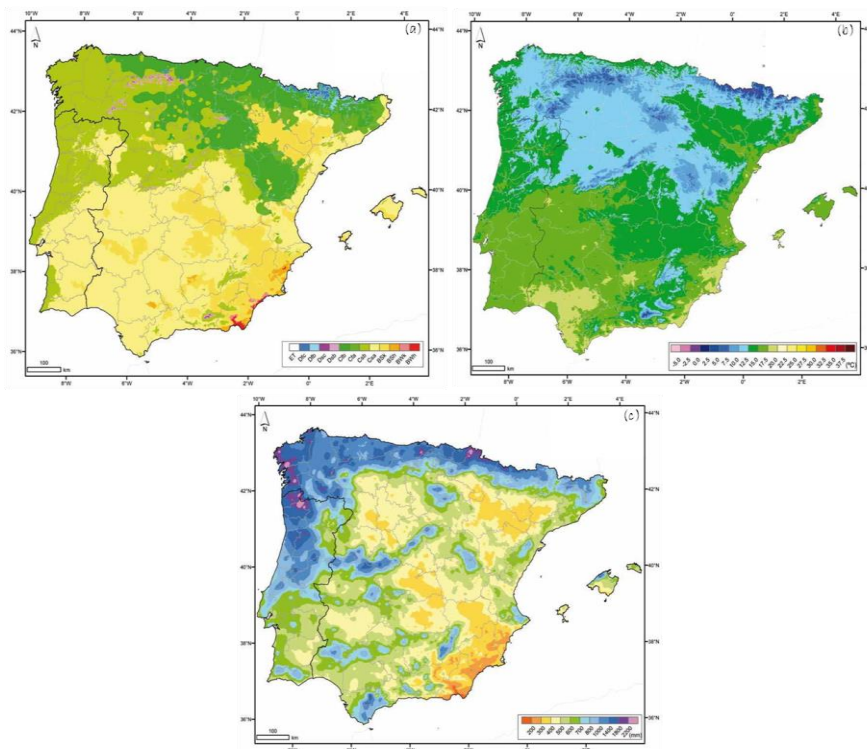


Figure 9.3 (a) Köppen-Geiger climate classification for the Iberian Peninsula and the Balearic Islands, (b) annual average mean temperature in the Iberian Peninsula and the Balearic Islands (1971-2000), and (c) average total annual precipitation in the Iberian Peninsula and the Balearic Islands (1971-2000) ⁹. / 9.3 Irudia (a) Köppen-Geiger klima-sailkapena Iberiar Penintsulan

eta Balear Uharteetan, (b) urteko batez besteko tenperatura Iberiar Penintsulan eta Balear Uharteetan (1971-2000), eta (c) urteko batez besteko prezipitazioa Iberiar Penintsulan eta Balear Uharteetan (1971-2000) ⁹.

Since the origin of prevailing winds is the NW, the winds of the Atlantic region are wet winds. However, with the northward shift of the polar front during summer, this phenomenon is attenuated, and the fronts only pass near coastal areas ⁹.

Another important fact to those exposed in Chapter 3 is the arrival to our coasts of the main branch of the warm current called the "Gulf Stream" that causes a noticeable warming of the Cantabrian coastal waters. This means that we enjoy a much warmer climate than could be expected of our latitude; especially in our coastal regions, which are free of harsh winters ⁹.

Haize nagusien jatorria ipar-mendebaldea denez, eskualde atlantikoko haizeak haize hezeak dira. Hala ere, udan fronte polarra iparralderantz mugitzen denean, fenomeno hori arindu egiten da, eta fronteak kostaldeko eremuetatik gertu baino ez dira igarotzen ⁹.

3. Kapituluaz azaldutakoez gain, "Golkoko korrantea" izeneko korrante beroaren adar nagusia iristen da gure kostaldera, eta Kantauriko kostaldeko urak nabarmen berotzen ditu. Horren ondorioz, gure latitudeaz espero genezakeena baino klima beroagoa dugu; batez ere, gure kostaldeko eskualdeetan, negu gogorrik gabe ⁹.

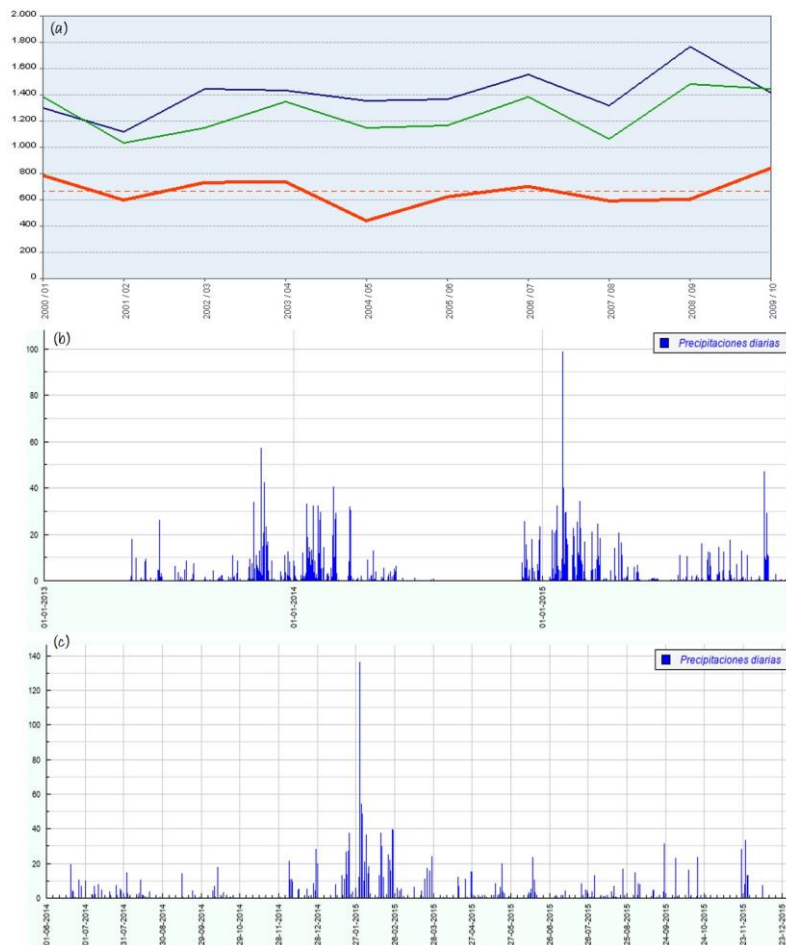


Figure 9.4 (a) Average rainfall for the decade 2000-10. In red, the state average, in green the western Cantabrian and in blue the eastern Cantabrian (no data available from 2010-15) ¹⁰. (b) Data from the Güeñes meteorological station for the period 2013-15 (maximum daily rainfall of 98.8 L·m⁻² on 1/30/2015) ¹¹. (c) Data from the Ramales de la Victoria meteorological station for the period 2013-15 (maximum daily rainfall of 136 L·m⁻² registered the same day) ¹¹ (no data available prior to 2013).
9.4 Irudia (a) Batez besteko prezipitazioak 2000-10 hamarkadan. Gorri, batez besteko estatala, berdez Kantauri Mendebaldea eta urdinez Kantauri Ekialdea (ez dago 2010-15eko daturik) ¹⁰. (b) Gueñesko estazio meteorologikoaren 2013-15 urteetan (eguneko gehieneko prezipitazioa, 98,8 L·m⁻²-koa, 2015/1/30) ¹¹. Ramales de la Victoria estazio meteorologikoaren datuak 2013-15 aldirako (eguneko gehieneko prezipitazioa 136 L·m⁻²-koa izan zen egun berean) ¹¹ (ez dago 2013a baino lehenagoko daturik).

For all these reasons, the northern part of the peninsula is characterized by its high rainfall and gusts of wind. Both are data considered relevant in environmental studies, so they have been grouped in Figure 9.4 and Figure 9.5 and Table 9.1. The first figure shows the pluviometry, while the second represents the atmospheric dynamics of the region. The table, however, collects the raw data of the most relevant climatologic parameters of the sampling period.

Horregatik guztiagatik, penintsulako iparraldean prezipitazio handiak eta haize-boladak daude. Biak ala biak garrantzitsutzat jotzen dira ingurumen-azterketetan, eta, beraz, 9.4. Irudian, 9.5. Irudian eta 9.1. Taulan multzokatu dira. Lehenengo irudiak plubiometria erakusten du, eta bigarrenak, berriz, eskualdeko dinamika atmosferikoa. Taulak, aldiz, laginketa-aldiko parametro klimatologiko garrantzitsuenen datu gordinak jasotzen ditu.

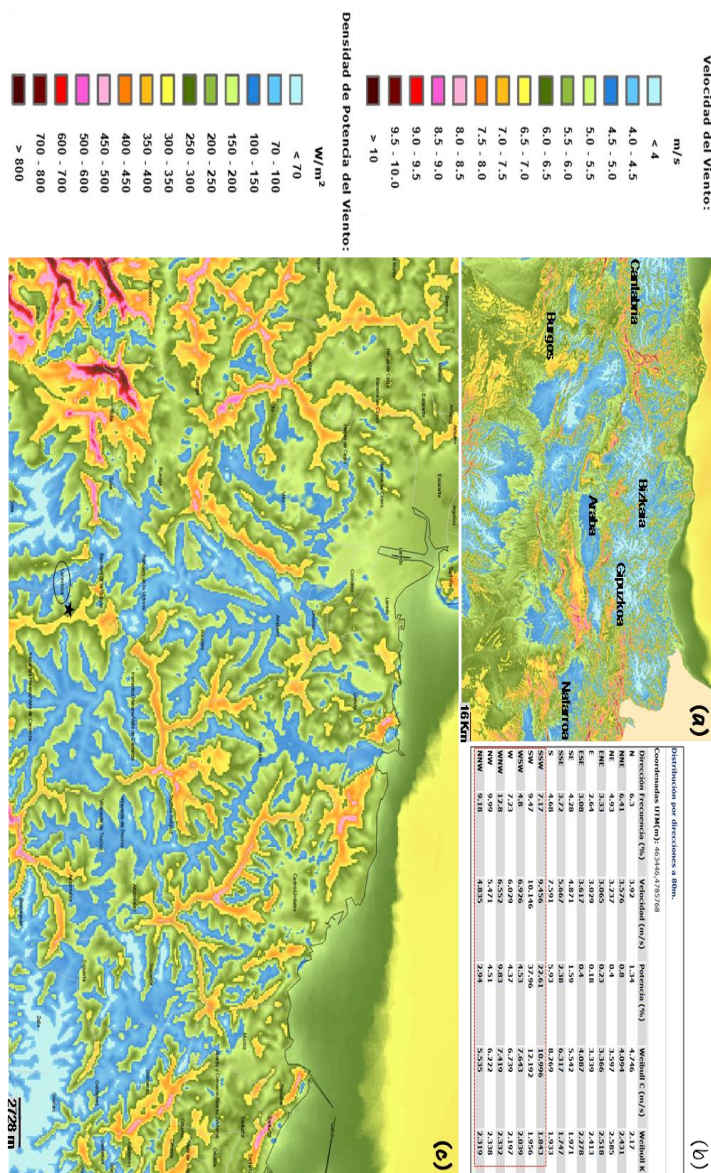


Figure 9.5 Data of the atmospheric dynamics: (a) average winds; (b) directions of the wind flows, and (c) wind power density ¹². / **9.5 Irudia** Dinamika atmosferikoen datuak: (a) batez besteko haizeak; (b) haizearen norabideak, eta (c) energia eolikoaren dentsitatea ¹².

Table 9.1 Meteorological data that cover the sampling period ¹³. / **9.1 Taula** Laginketa-aldia hartzen duten datu meteorologikoak ¹³.

		Temperature (°C)		Humidity \bar{x} (%)		Precipitation (L·m ⁻²)		Wind \bar{x} (Km·h ⁻¹)	
		Temperatura (°C)		Hezetasun \bar{x} (%)		Precipitazioa (L·m ⁻²)		Haize \bar{x} (Km·h ⁻¹)	
		min.	max.	min.	max.	min.	max.	min.	max.
2008	Jan./Urt.	3.6	12.7	44	101	0	57.4	n.a.	n.a.
	Feb./Ots.	3.3	14.1	49	101	0	17.6	5.3	37.1
	Mar./Mar.	0.4	14.9	3.1	101	0	7.4	5.6	50.3
	Apr./Ap.	3.9	20.5	58	101	0	2.8	4.4	37.1
	May/Mai.	9	20.7	46	103	0	0.4	5.3	21.7
	Jun./Ek.	10.9	22	87	102	0	6.2	6.2	23.6
	Jul./Uzt.	11.6	21.3	63	102	0	9	5.4	20.2
	Aug./Abu.	12.4	21.4	73	101	0	13	4.6	26.7
	Sep./Ira.	10.7	21.1	67	101	0	20.5	4.1	35.4
	Oct./Urr.	3.8	18	55	102	0	5.6	4.1	30.3
	Nov./Aza.	0.9	13	92	102	0	38.2	4.1	45.1
	Dec./Abe.	0.2	13.2	25	103	0	614.7	4.4	48.2
2009	Jan./Urt.	-2.7	12	31	102	0	5.8	3.5	42.1
	Feb./Ots.	0.2	11.3	68	102	0	0.9	6.3	53.9
	Mar./Mar.	2.9	16.5	44	103	0	0.9	5	39.3
	Apr./Ap.	3.9	15.4	66	102	0	12.9	5.1	34.6
	May/Mai.	6.7	21.3	71	102	0	16.2	4.1	31.4
	Jun./Ek.	12.9	22	73	103	0	6.9	5	33.7
	Jul./Uzt.	12.2	20.8	69	103	0	2.6	6.4	32.2
	Aug./Abu.	12.2	23	69	103	0	3.4	5.3	32.2
	Sep./Ira.	10.8	20	64	102	0	1.4	3.5	21
	Oct./Urr.	6	22.1	62	103	0	1.1	5.1	27.2
	Nov./Aza.	3.7	16.4	65	102	0	35.8	7.3	53.7
	Dec./Abe.	1.9	13.3	77	102	0	12.9	6.5	49.6
2010	Jan./Urt.	3	10.9	69	102	0	4.9	5.9	48.6
	Feb./Ots.	2.5	11.4	53	102	0	1.7	7.7	64.7
	Mar./Mar.	2.3	13.8	34	102	0	2.1	6.2	50.6
	Apr./Ap.	5.1	18.4	56	101	0	3.2	4.8	31.6
	May/Mai.	3.3	20.8	59	103	0	5.4	5.3	34.8
	Jun./Ek.	9.8	20.8	79	103	0	65.3	6.3	40.6
	Jul./Uzt.	13.3	23.4	93	103	0	13.9	5.7	11.7
	Aug./Abu.	12.7	25.2	60	103	0	6	4.8	21.7
	Sep./Ira.	9.5	20.8	62	102	0	4.9	4.2	28.9
	Oct./Urr.	7	19.9	39	103	0	19.5	4.4	38.1
	Nov./Aza.	0.7	14.3	75	102	0	28.4	5.9	43.6
	Dec./Abe.	-1	14.2	25	102	0	11.9	4.8	46.5
2011	Jan./Urt.	-0.3	13.3	65	103	0	8.5	4.6	41.5
	Feb./Ots.	1.9	14.6	29	103	0	8.3	4.5	55.4
	Mar./Mar.	1.1	15	61	102	0	42.5	5.7	47.8
	Apr./Ap.	6.5	22.4	47	103	0	3.8	6.9	32
	May/Mai.	9.5	16.5	77	103	0	12.3	4.3	23.8
	Jun./Ek.	9.5	29	44	102	0	31	5.3	21.2
	Jul./Uzt.	11.7	18.7	79	103	0	4.6	5.8	31.8
	Aug./Abu.	13.1	26.1	62	103	0	6	5.3	29.2
	Sep./Ira.	10.7	25.3	40	102	0	1.5	4.2	31.2
	Oct./Urr.	8.7	22.2	43	102	0	2.9	2.3	37.6
	Nov./Aza.	7.9	16.1	70	103	0	65.9	4.9	40.4
	Dec./Abe.	3.3	10.6	49	102	0	26.3	4.2	68.2
2012	Jan./Urt.	2	9.2	73	103	0	20.1	4.7	30
	Feb./Ots.	-2.6	13.4	20	102	0	24	3.9	34.2
	Mar./Mar.	3	17	38	101	0	4.7	4.9	28.9
	Apr./Ap.	3.2	10.8	75	102	0	29.2	5.1	32.2
	May/Mai.	7.6	22.4	54	103	0	4.1	5.4	45.5
	Jun./Ek.	12.8	24.3	46	104	0	16.4	4.8	27.2
	Jul./Uzt.	12.4	25.8	40	104	0	5.9	4.7	21.4
	Aug./Abu.	14.7	29.5	40	103	0	2.5	6.3	20.8
	Sep./Ira.	12.2	25.7	56	104	0	3.9	4.4	34.1
	Oct./Urr.	5.6	22.2	48	103	0	4.3	4.9	36.8
	Nov./Aza.	3.6	16.3	61	104	0	6.6	8.5	48
	Dec./Abe.	3.1	16.5	41	102	0	14.5	4.2	36.3

The Calera River is part of the hydrographic basin of the Ason River (passing through Cantabria and the Basque Country) and flows into it. This river of about 16 km passes through Lanestosa, before it disappears from the surface. The Figure 9.6 shows the water level of the Calera River around the mine⁷.

Calera ibaia Ason ibaiaren arro hidrografikoaren zati da (bere ubidea Kantabriatik eta Euskal Autonomia Erkidegotik doa) eta bertara isurtzen ditu bere urak. 16 bat km dituen ibai hau Lanestosatik igarotzen da, lurrazaletik desagertu aurretik. 9.6. Irudian meategiaren inguruan Calera ibaiak duen ur-maila ikus daiteke⁷.

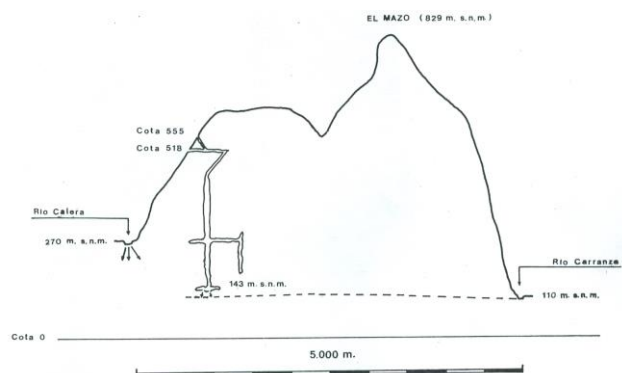


Figure 9.6 Sectional map of *Mina Txomin*⁷. / 9.6 Irudia Txomin meategiaren mapa sekzionala⁷.

Due to the altitude of the area the potential vegetation would be represented by the dominant series of the Colline or mesotemplate zone and hyperhumid region (Figure 9.7): *Polysticho setiferi-Fraxino excelsioris-S.*, *Hyperico pulchri-Quercro roboris-S.*, *Melampyro pratensis-Quercro pyrenaicae-S.*, *Lauro nobilis-Quercro ilicis-S.* and *Hyperico androsaemi-Alno-S.*^{14, 15}.

Eremuaren altitueda dela eta, landaretza potentziala Colline edo eremu mesoepel eta hiperhezearen serie nagusiek adierazten du (9.7 Irudia): *Polysticho setiferi-Fraxino excelsioris-S.*, *Hyperico pulchri-Quercro roboris-S.*, *Melampyro pratensis-Quercro pyrenaicae-S.*, *Lauro nobilis-Quercro ilicis-S.* eta *Hyperico androsaemi-Alno-S.*^{14, 15}.

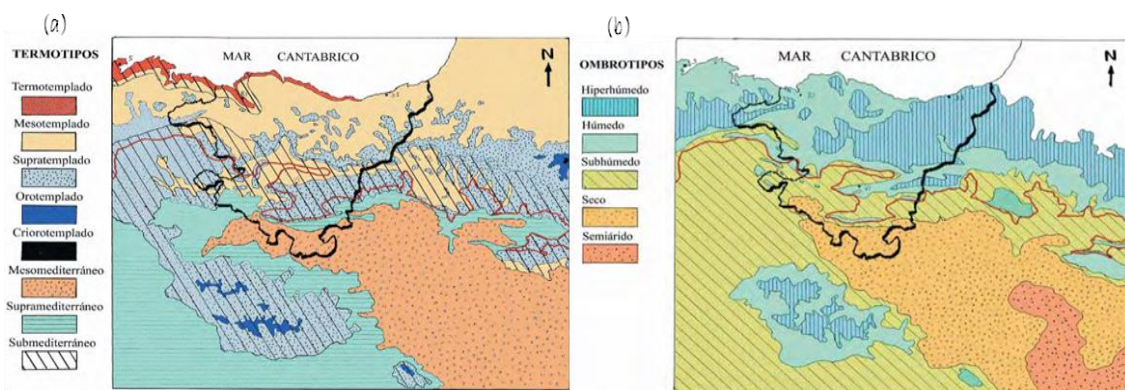


Figure 9.7 Bioclimatologic floors of the Basque Country: (a) thermotype horizon map that is calculated based on the temperature and which is related to the presence of particular plant species or communities; and (b) ombrotype horizon map calculated based on precipitation, which is also related to the presence of certain plant communities or species^{14, 15}. / 9.7 Irudia Euskal Autonomia Erkidegoko lurzoru bioklimatologikoak: (a) termotipoaren horizonte-mapa, temperaturaren arabera kalkulatu dena eta landare-espezie edo -komunitate jakin batzuen presentziarekin erlazionatu dena; eta (b) ombrotipoaren horizonte-mapa, prezipitazioaren arabera kalkulatu, landare-komunitate edo -espezie jakin batzuen presentziarekin ere zerikusia duena^{14, 15}.

With the time and attributable to human action, they have been replaced by mowing and grazing meadows, heather-gorse, willow with birches, brambles, etc. and woody crops of *Pinus radiata* and *Eucalyptus globulus* in areas adjacent to *Mina Txomin* (Figure 9.8). Nowadays, with the mining operations concluded, it is a naturally revegetated area. The characteristics of the site have also enabled the use of the area as a natural laboratory for plant physiologists. This way, plants with different metal-tolerance strategies (i.e., *Agrostis capillaris*, *Festuca rubra*, *Jasione montana*, *Thlaspi caerulescens*, *Pteridium aquilinum*, *Rumex acetosa*) can also be found¹⁶. The local-based analyses carried out by the ArcGIS¹⁷ geographic information systems (not shown) also reported (1) the presence of *Ranunculus acontifolius* as the unique threatened flora, (2) no endangered wildlife and (3) no habitat listed in the national/international protection lists.

Denborak aurrera egin ahala, eta giza ekintzari egotz dakiokenez, sega- eta artzaintza-belardiak, txilardi-liztorrak, sahatsa urkiekin, sasiak eta abar *Pinus radiata* eta *Eucalyptus globulus* zurezko laboreekin ordezkatu dira Txomin meazuloaren ondoko eremuetan (9.8 Irudia). Gaur egun, meatze-ustiategiak amaituta, modu naturalean oihandutako eremua da. Lekuaren ezaugarriek esker, landaredi-fisiologoentzako laborategi natural gisa ere erabili ahal izan da. Horrela, metalekiko tolerantzia-estrategia desberdinak dituzten landareak aurki daitezke (adibidez, *Agrostis capillaris*, *Festuca rubra*, *Jasione montana*, *Thlaspi caerulescens*, *Pteridium aquilinum*, *Rumex acetosa*)¹⁶. ArcGISen¹⁷ informazio geografikoko sistemek egindako tokiko azterketek (erakutsi ez direnak), halaber, jakinarazi zuten (1) *Ranunculus acontifolius* dela arriskuan dagoen flora bakarra, (2) arriskuan dagoen faunarik ez dagoela eta (3) estatuko/nazioarteko babes-zerrendetan sartutako habitatik ez dagoela.

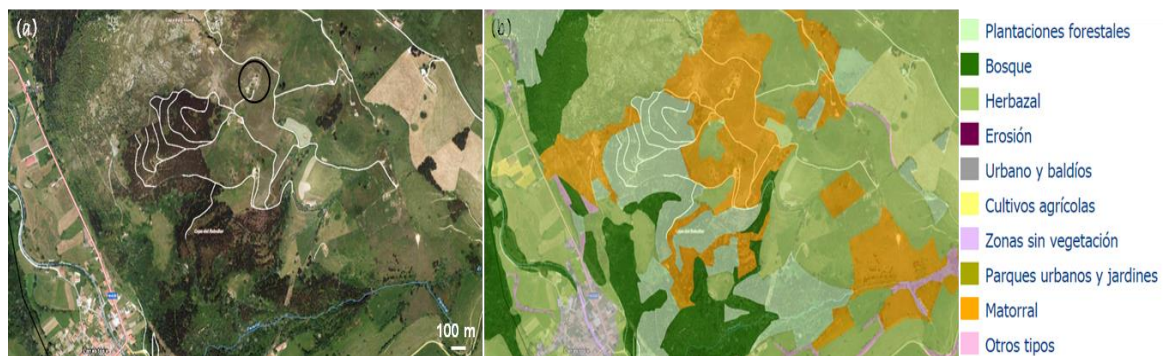


Figure 9.8 Results of the geographic information systems showing (a) the orthophoto with the Cuco pithead circled and (b) the vegetation distribution based on the 2007 metadata¹⁷. / **9.8 Irudia** Informazio geografikoko sistemen emaitzak, non erakusten den (a) Cuco pithead zirkuludun ortofotoa eta (b) 2007ko metadatueta oinarritutako landaretzaren banaketa¹⁷.

Other characteristics of the area whose land use is mainly agriculture and forestry (geographic information maps not given) are shown in Figure 9.9.

9.9 Irudian batez ere nekazaritzarako eta basogintzarako erabiltzen den eremuaren beste ezaugarri batzuk ageri dira (informazio geografikoaren mapak ez dira ematen).

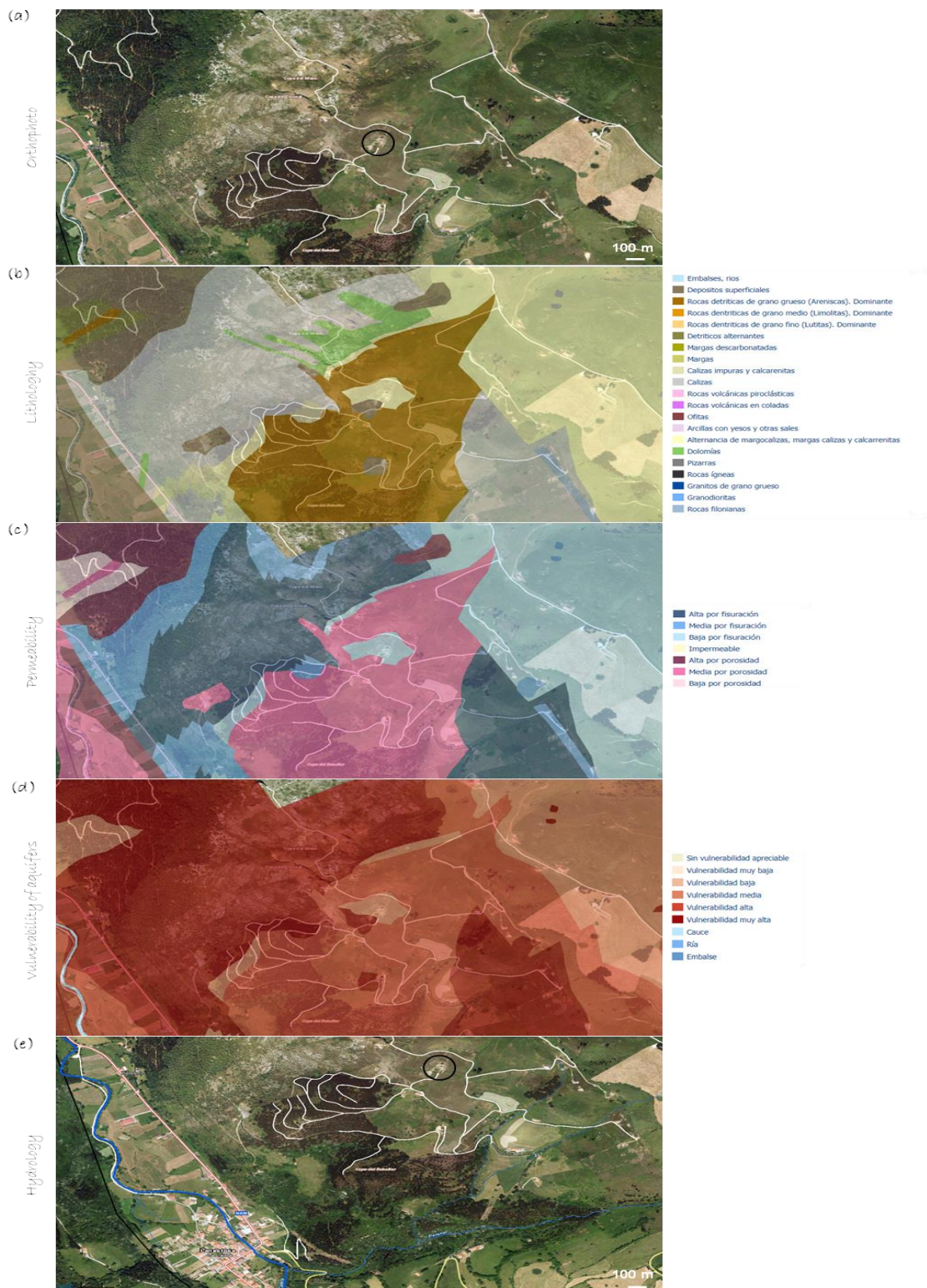


Figure 9.9 Overview of some interesting features to consider in the study of the area: (a) orthophoto with the *Cuco pithead* circled, (b) general lithology, (c) general permeability, (d) general vulnerability of aquifers, and (e) hydrology ¹⁷. / **9.9** Irudia Eremuaren azterketan kontuan hartu beharreko ezaugarri interesgarri batzuen ikuspegi orokorra: (a) *Cuco* meatze-ahoa biribildua duen ortofotoa, (b) litologia orokorra, (c) iragazkortasun orokorra, (d) akuiferoen zaugarritasun orokorra eta e) hidrologia ¹⁷.

The analyses reported wide presence of marls, limestones and dolomites that imply locally Analisien arabera, marga, kareharri eta dolomia ugari daude, eta, horien ondorioz, lurraren

variable permeability of the terrain that results in different degrees of vulnerability of groundwater. Regardless of the season, no continental watercourse crosses the *Coto Txomin*, which does not preclude the presence of possible runoffs during rainy seasons. Probably due to the land uses, the metadata (not presented) also reported a real erosion of the soil of up to $10 \text{ T}\cdot\text{Ha}^{-1}\cdot\text{year}^{-1}$ ¹⁷.

9.2 GEOLOGICAL SETTING

Karrantza's fault is located towards the western margin of the Basque-Cantabrian Basin (Figure 9.10). It is principally a Cretaceous-Paleogene sedimentary basin bounded by Paleozoic massifs and deep faults. Its origin is linked to (1) the extension of the North Atlantic and the opening of the Bay of Biscay during the Triassic-Cretaceous and (2) the relative displacement of the Pyrenean plate regarding the European plane during Cretaceous-Paleogene ¹⁸.

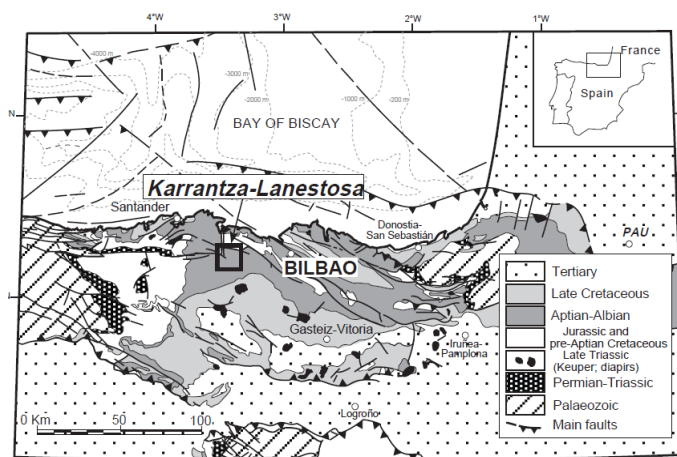


Figure 9.10 Geologic map of the Basque-Cantabrian Basin, with the localization of the area of *Karrantza-Lanestosa* highlighted. In this area the main structures show a change of orientation from NW-SE to W-E ¹⁹. / **9.10 Irudia** Euskal Kantauriar Arroaren mapa geologikoa, *Karrantza-Lanestosa* eremuaren kokapena nabarmenduta. Eremu honetan egitura nagusiek orientazio aldaketa erakusten dute IM-Hetik M-era ¹⁹.

The Basque Cantabrian Basin experienced two major phases of rifting, one during the lower Triassic and another during the terminal Jurassic-lower Cretaceous, separated by phases of relative quiescence ²⁰. At the beginning of the second rifting phase (terminal Jurassic) the Iberian

iragazkortasuna oso aldakorra da, eta horrek lurpeko uren urrakortasun-maila desberdinak eragiten ditu. Urte-sasoia edozein dela ere, ez dago Txomin meagintza zonaldea zeharkatzen duen ur-ibilgu kontinentalik, eta horrek ez du baztertzen euri-garaietan egon daitezkeen isurketak egotea. Ziur asko, lurzorua erabilerak direla eta, metadatuak (aurkeztu gabekoak) ere adierazten dute lurzorua benetako higadura $10 \text{ T}\cdot\text{Ha}^{-1}\cdot\text{urte}^{-1}$ ingurukoa dela ¹⁷.

9.2 EREMU GEOLOGIKOA.

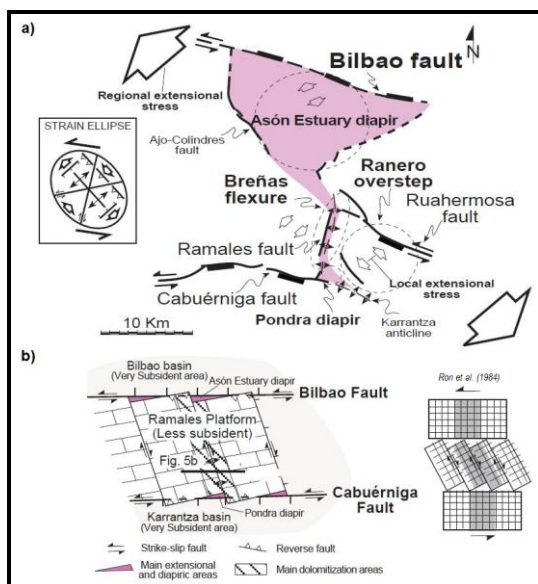
Karrantzako faila Euskal-Kantauriar arroaren mendebaldeko ertzean dago (9.10 Irudia). Arro sedimentario Kretaziko-Paleozoikoa da nagusiki, mendigune Paleozoikoez eta faila sakonek mugatzen dutena. Bere jatorria honako hauekin lotuta dago: (1) Ipar Atlantikoaren hedadura eta Bizkaiko Golkoaren irekiera Triasiko-Kretazikoan eta (2) Pirinioetako plakaren desplazamendu erlatiboa Europako planoarekiko Kretaziko-Paleogenikoan. ¹⁸.

Euskal-Kantauriar arroak bi pitxadura-fase handi izan zituen, bata beheko Triasikoan eta bestea amaierako Jurasiko-beheko Kretazikoan, jarduerarik ezaren faseen arabera berezita. Pitxaduraren bigarren fasearen hasieran (Jurasiko terminala), Iberiar plaka banatzen eta hego-

plate began to separate and move to the SW. Then the filling of the continental rift took place²¹. A marine fill that began with the Aptian period and was characterized by the development of carbonate platforms followed the previous one until the Upper Albian. During the Albian-Santonian period Iberia suffered a drift towards the SE, in favour of the NW-SE strike-slip faults²². This process caused the division of the Albian Basin into high and hollow blocks bounded by faults. Two carbonate sedimentations occurred in such blocks, a shallow marine one and other terrigenous marine that is deeper.

9.2.1 Tectonic synsedimentary activity during the middle Cretaceous.

Four major faults that present synsedimentary activity have been distinguished in the area of *Karrantza-Ramales* (all of them very important during the Albian): the W-E fault of *Cabuérniga*, the N-S of *Ramales* and NW-SE faults of *Ruahermosa* and *Bilbao* (Figure 9.11)²³.



Cabuérniga's and *Ruahermosa's* failures had tear activity and formed overstep in their terminals

mendebalderantz mugitzen hasi zen²⁰. Orduan, pitxadura kontinentalaren betelana gertatu zen²¹. Aptiar garaiarekin hasi eta plataforma karbonatatuaren garapenagatik ezaugarritu zen itsas betegarri bat aurrekoaren atzetik joan zen goiko Albiarerraino. Albianar-Santoniar garaian, Iberiak hego-ekialdera egin zuen, IM-HE orabideko failen mesedetan.²². Prozesu horren ondorioz Albiar arroa bloke altuetan eta failek mugatutako hutsuneetan banatu zen. Bloke horietan bi sedimentazio karbonatatu gertatu ziren: azaleko itsasoa eta jatorri lurterra duen itsaso sakona.

9.2.1 Aktibitate tektoniko sinsedimentarioa Kretaziko-ertainean.

Karrantza-Ramales inguruan jarduera sinsedimentarioa duten lau faila handi nabarmendu dira (guztiak oso garrantzitsuak Albiar garaian zehar): *Cabuernigaren* M-E faila, *Ramalesen* ipar-hegoaldekoa eta *Ruahermosa* eta *Bilboren* IM-HE failak (9.11 Irudia)²³.

Figure 9.11 Structural model for the *Karrantza-Ramales-Laredo* area. (a) representation of the stages of regional and local efforts, tectonic processes, and structures during phases of dolomitization in the area, compared to a shear deformation ellipse. (b) regional structural scheme proposed for the study area and its experimental analogue^{24, 25}. / **9.11 Irudia** *Karrantza-Ramales-Laredo* eremuaren egitura-eredua. (a) Eskualdeko eta tokiko egoeren emaitzen irudikapena, prozesu tektonikoak eta egiturak zonaldeko dolomitizazio-faseetako egiturak irudikatzea, zizaila bidezko deformazio-elipse batekin konparatuta. (b) Azterketa-eremurako proposatutako eskualdeko egitura-eskemaeta haren esperimendazio analogikoa^{24, 25}.

Cabuernigako eta Ruahermosako failek urratze-jarduera egin zuten, eta Ramalesko failek

(overstep of Ranero) connected by the failure of *Ramales*, which was active at least during the Aptian and Albian ⁶. In this overstep the faults with NW-SE orientation have suffered dolomitization processes, being the *Pozalagua's* failure the most important. There have been also identified Triassic evaporite diapirs (the diapiric area of the *Asón* and the diapir of *Pondra*) and flexures related to the activity of these major faults: the anticlinal flexure of *Breñas* and *Karrantza's* anticline ²³⁻²⁵.

In this context, the dolomitizations of west Biscay and Cantabria replaced the limestones of the marine carbonated platform of *Ramales*. This platform was an extensive area of shallow marine carbonate sedimentation, mainly developed in high blocks surrounded by deeper marine siliciclastic series that were originated in the hollow blocks (Figure 9.11b). This paleogeographic scheme, conditional on fault operation, was especially active during the Albian and led to the circulation of fluids that provoked the strata-bound mineralizations ²³⁻²⁵.

9.2.2 Stratigraphy of the area of Karrantza.

In the area of *Karrantza-Lanestosa* primarily emerge Albian limestones. These were originated in the eastern edge of the shallow carbonate platform of *Ramales* and in its lateral equivalent terrigenous deposited in deeper marine environments ²³ (Figures 9.12).

The margin of the carbonate platform of *Ramales* is well preserved in the massif of *Ranero* and *Lanestosa*. The stratigraphical architecture of the Albian limestone is well distinguished. They are

(gutxienez Aptiensean eta Albianoan aktibo egon zen) lotzen zituen terminalak gainditu zituzten (*Ranero* gainditu zuten) ⁶. Gainditze horretan, IM-orientaziooko failetan dolomitizazio-prozesuak gertatu ziren, garrantzitsuena *Pozalaguako* faila izanik. Era berean, Triasikoko diapiro lurrunkorrek ere identifikatu dira (*Asón* ibaiaren eremu diapirikoa eta *Pondra*ko diapira) eta faila handi horien jarduerarekin lotutako makurdurak identifikatu dira: *Breñaseko* makurdura antiklinala eta *Karrantzako* antiklinala ²³⁻²⁵.

Testuinguru horretan, Bizkaiko eta Kantabriako mendebaldeko dolomitizazioek *Ramalesko* itsas plataforma karbonatutako kareharriak ordezkatu zituzten. Plataforma hori azaleko (sakonera gutxiko) itsas sedimentazio karbonatutako eremu zabal bat zen, bloke altuetan garatua batez ere, bloke hutsetan sortzen ziren itsas serie siliziklastiko sakonagoez inguratutakoa (9.11b Irudia). Failen funtzionamenduak baldintzatutako eskema paleogeografiko hori bereziki aktiboa izan zen Albiar garaian eta mineralizazio estratoligatuak eragin zituzten fluidoan zirkulazioa eragin zuen ²³⁻²⁵.

9.2.2 Karrantza inguruko estratigrafia.

Karrantza-Lanestosa inguruan Albiar kareharriak azaleratzen dira batez ere. Hauek *Ramalesko* azaleko plataforma karbonatatuaren ekialdeko ertzean eta itsas ingurune sakonagoetan utzitako lurteko alboko baliokidean sortu ziren ²³ (9.12 Irudia).

Ramalesko plataforma karbonatatuaren ertza ondo kontserbatuta dago *Ranero* eta *Lanestosa* mendiguneetan. Albiar garaiko kareharrizko arkitektura estratigrafikoa ondo bereizita dago eta

formed by three different sedimentary phases all characterized by: (1) micritic limestones in internal platform and the platform margin, and brecciated limestones and (2) brecciated and loam limestone interspersed between loam and limestone in drop areas and deeper external areas ^{23, 25}:

- a. Carbonate ramps of the Albian Basin formed by micritic limestones and Chondrodonta with transition to loam limestones and sandstones of outer ramp. Stage of carbonate platform with projection of the lower Albian to high Albian baseline.
- b. Mixed terrigenous carbonate ramp of the upper Albian.

hauek hiru fase sedimentariok osatzen dituzte. Fase horietan guztietan honako ezaugarri hauek daude: (1) kareharri mikritikoak barneko plataforman eta plataformaren ertzean, eta kareharri bretxak, eta (2) kareharri bretxak eta margosoak, tuparri eta kareharrien artean, erorketa-eremuetan eta kanpoko eremu sakonenetan ^{23, 25}:

- a. Albiar arroko arrapala karbonatatuak, kareharri mikritikoz eta kondrodontaz osatuak, kareharri irekietara trantsizioan eta kanpoaldeko arrapalan hareharrietara igaroz. Plataforma karbonatatuak iragatea, behe Albiarretik eta goi Albiarrera arteko hondoko proiektzioarekin.
- b. Goi Albiarreko karbonato arrapala izugarri bat.

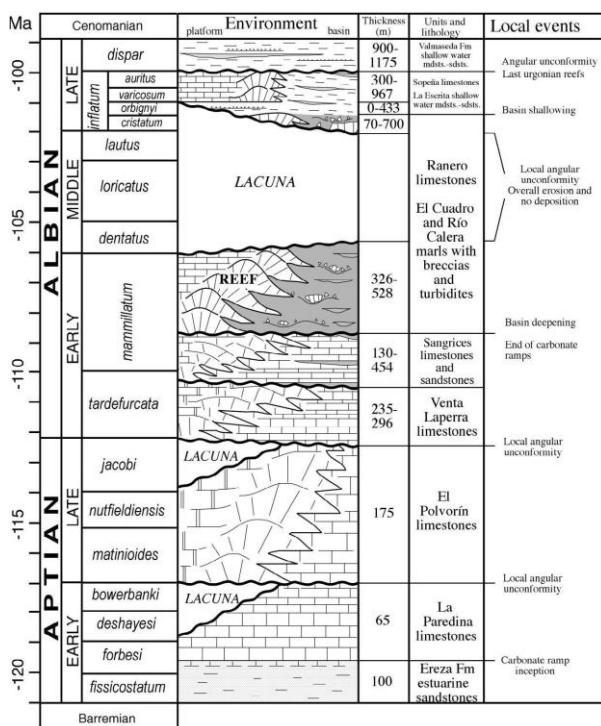


Figure 9.12 Composed stratigraphic section of the Valley of Karrantza and neighbouring zones indicating stratigraphic units, depositional media, the variation in thickness between the marine shallow platform and concerning basin, the main hiatus and significant regional events ²⁶. / **9.12 Irudia** Karrantza Haraneko eta inguruko eremuetako sekzio estratigrafiko konposatua, honako hauek adierazita: unitate estratigrafikoak, gordailu inguruneak, sakonera txikiko itsas plataformaren eta arroaren arteko lodiera-aldaketa, etendura nagusia eta eskualdeko gertaera esanguratsuenak ²⁶.

9.2.3 Dolomizations and mineralizations controlled by fractionation.

The hydrothermal dolomites of west Biscay and

9.2.3 Zatiketaren bidez kontrolatutako dolomizazioak eta mineralizazioak.

Bizkaiko eta Kantabriako mendebaldeko dolomia

Cantabria, originated in the Cretaceous during a period of intense tectonic extensional/transensional activity, are one of the best outcrop analogues worldwide. This enables the study of this type of mineralizations under excellent conditions.

These dolomites that emerged in the massif of *Ramales* (north of the Valley of *Karrantza*, between Biscay and Cantabria) partially substitute the limestone generating longitudinal bodies. These longitudinal bodies are linked to the faults that cut the stratification and with the lateral extensions of these same faults. The dolomites generate depressed reliefs in the karstic massif, what can be perceived with the naked eye. Some of the Zn, Pb (Ba) mineralizations fit in these dolomites, especially in southern sector of the valley, near *Lanestosa*.

9.2.4 Strata-bound mineralizations of Zn-Pb-F in the Valley of Karrantza.

Most of the mineralization of Fe and base metals (Zn, Pb, Cu, Ba) of the Basque-Cantabrian Basin of the Cretaceous appear in the structural domain called *Arco Vasco*. Although many are the signs related to these materials, few were excavated with relative economic efficiency (Table 9.2) ^{25,27}.

Many of these deposits and mining evidence are strata-bound type, further classifiable as Mississippi Valley (MVT) ²⁸. They are generally associated to intense dolomitization that fit into the carbonate formations of the lower Cretaceous (*Reocín* and *Troya* mines in the Aptian, and the mines of *Legorreta* and west Biscay in the low Albian).

hidrotermalak, aldi batean Kretazeoan sortu zirenak eta jarduera tektoniko estentsional/transentsional handikoak direnak, mundu mailan azaleratzen diren mota horietako onenetako bat dira. Horri esker, horrelako mineralizazioak baldintza bikainetan azter daitezke.

Ramales mendigunean (Karrantza Haranaren iparraldean, Bizkaia eta Kantabria artean) azaleratu ziren dolomia horiek kareharrien zati bat ordezkatzeko dute, eta luzetarako gorputzak sortzen dituzte. Luzetarako gorputz horiek estratifikazioa mozten duten failei eta faila horien alboetako luzapenei lotuta daude. Dolomiek begi hutsez hauteman daitezkeen sakonuneko erliebeak sortzen dituzte mendigune karstikoan. Zn, Pb (Ba) mineralizazioetako batzuk dolomia horietan sartzen dira, batez ere haranaren hegoaldeko sektorean, Lanestosatik gertu.

9.2.4 Geruzei lotutako Zn-Pb-F-ren mineralizazioa Karrantzako Haranean.

Kretazeoko Euskal-Kantauriar arroko Fe eta oinarritzko metalen mineralizazio gehiena (Zn, Pb, Cu, Ba) *Euskal Arkua* izeneko egitura-eremuan agertzen da. Material horiekin lotutako zantzu asko dauden arren, gutxi induskatu ziren eraginkortasun ekonomiko erlatiboarekin (9.2 Taula) ^{25,27}.

Meatze-aztarnategi eta -aztarna horietako asko geruza-lotuak dira, eta Mississippi Haran (MVT) gisa sailka daitezke ²⁸. Oro har, Behe Kretazeoko eraketa karbonatuetan sartzen diren dolomitizazio handiari lotuta daude (Aptiarrean *Reocín* eta *Troya* meatzeak, eta behe-Albiarrean *Legorretako* eta Bizkaiko mendebaldeko meategiak).

Strata-bound mineralization shows a significant textural variation, but the host rock is limestone, usually with ferriferous dolomitizations and microcrystalline quartz.

Mineralizations of the *Karrantza's Valley* (Figure 9.11) have in common its association with lower Cretaceous sedimentary materials (Urgonian biosedimentary systems, Aptian--Albian) of the Basque-Cantabrian Basin. They can be of 2 types: stratiform character (*Coto Txomin*) or strata-bound character (*Anselma, Ingleses*).

Geruzei lotutako mineralizazioak aldaketa handia erakusten du testuran, baina oro har arroka ostalaria dolomitizazio ferriferoarekin eta kuartzo mikrokristalinoarekin agertzen den kareharria da.

Karrantzako Haraneko mineralizazioek (9.11 Irudia) Euskal-Kantauriar arroko behe Kretazeoko sedimentu-materialekin (sistema biosedimentario urgoniarrak, Aptiar-Albiarra) duten lotura ohikoa da. Hauek bi motatakoak izan daitezke: izaera estratifikatua daukan izaerakoa (*Coto Txomin*) edo geruzari loturiko izaerakoa (*Anselma, Ingleses*).

Table 9.2 Base metal mines of the *Arco Vasco* ²⁹. / **9.2 Taula** *Euskal Arkuko* oinarri metalikoko meatzeak ²⁹.

MINE MEATEGIA	ENTERPRISE ENPRESA	CHARACTERISTICS EZAUGARRIAK
<i>Reocin (Cantabria)</i>	AZSA	62 Mt 8.7% Zn, 1% Pb
<i>Gallarta-Bodovalle (Bizkaia)</i>	AGRUMINSA (for Altos Hornos de Bizkaia)	90 Mt %35 Fe
<i>Matienzo (Valley of Karrantza)</i>	CEMINSA	2 Mt 3% Zn, 2.4% Pb, 5% F
<i>Arditurri, Legorreta (Gipuzkoa)</i>	CEMINSA	10% Zn, 3% Pb
<i>Troya-Mutiloa (Gipuzkoa)</i>	EXMINESA	4 Mt 11% Zn, 1% Pb, 0.2% Cu

The mineralogy of all the evidence found in this area is simple: sphalerite (ZnS), galena (PbS), sometimes with scarce pyrite-marcasite (both FeS₂ polymorphs), locally there may be small concentrations of fluorite (CaF₂), barite (BaSO₄) or chalcopyrite-chalcocite (CuFeS₂-Cu₂S), and corresponding supergene minerals. The gangue is mostly ferrous dolomite-ankerite (CaFe(CO₃)₂-CaMg (CO₃)₂) in large areas of dolomitization, silica (SiO₂) from the hydrothermal silicification of host rock or calcite (CaCO₃) in large crystals, filling cavities. These minerals are typical of MVT deposits ²⁸.

The mineralogical and geochemical

Eremu horretan aurkitutako ebidentzia guztien mineralogia sinplea da: esfalerita (ZnS), galena (PbS), batzuetan pirita-markasita gutxirekin (biak FeS₂ polimorfoak), fluor-kontzentrazio txikiak (CaF₂), barita (BaSO₄) edo kalkopirita-kalkozita (CuFeS₂-Cu₂S), eta dagozkien mineral supergeneoak. Mineralen gangak, batez ere, dolomitizazio-eremu handietan dolomita-ankerita ferrosoa da (CaFe(CO₃)₂-CaMg(CO₃)₂), silikatoa (SiO₂) arroka edo kaltzita ostalariaren (CaCO₃) silizikazio hidrotermaletik abiatuta edo kaltzita (CaCO₃), kristal handietan, barrunbeak betez ²⁸.

Mineralizazio horien ezaugarri mineralogikoak

characteristics of these mineralizations have been deeply described^{27, 30-33}. Summarizing, the geochemical studies reveal that:

- a. The isotopes of S in sulphides provide both positive and negative values of $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$. The lighter values can be found in the disseminated sulphides in *Mina Anselma* (-9.3‰ in sphalerite, ZnS, and -13‰ in galena, PbS). The stratiform massive galena of *Mina Txomin* has a ratio of -4‰. Philonian sphalerites (ZnS) and galenas (PbS) of *Matienzo* present positive values between 1-6‰. In the disseminated barites (BaSO_4) of *Anselma* the values obtained were of +26‰, while in the large crystals of *Pozalagua* was of +27‰. Based on these data, it can be said that the S source is a thermochemically reduced source. Fractionation models for barite-galena (BaSO_4 -PbS) cogenetic pairs suggest temperatures up to 20°C.
- b. The isotopic composition of carbonates is grouped between -3-4‰ $\delta^{13}\text{C}$ and 14-26‰ $\delta^{18}\text{O}_{\text{smow}}$. These data reflect, in some cases, diagenetic conditions with mixed marine and meteoric waters and, in others, suggest remobilization conditions and hydrothermalism of intermediate temperatures.
- c. The isotopes of common Pb are quite homogeneous suggesting the same cortical origin; around 15.7 $^{207}/^{204}\text{Pb}$ and 18.6 $^{206}/^{204}\text{Pb}$ with model ages concordant with the one of the sediments or with a slight tendency toward type B (age model slightly older than the stratigraphic one). It is noted that in the west of Biscay the reservoir of Pb mineralizations are different from those of the *Santillana* Syncline.

eta geokimikoak sakon deskribatu dira bibliografian. Laburbilduz, ikerketa geokimikoek agerian uzten dutena ondokoa da^{27, 30-33}:

- a. Sulfuroen S isotopoeak $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ -ren balio positiboak zein negatiboak ematen dituzte. Balio arinagoak Mina Anselman sakabanatutako sulfuroetan aurki daitezke (‰ -9.3 esfaleritan, ZnS eta ‰ -13 galenan, PbS). Mina Txomineko galena (PbS) estratiforme masiboak ‰ -4ko proportzioa du. Matienzoko esfalerita (ZnS) filoniarrek eta galenak (PbS) balio positiboak dituzte ‰ 1-6 bitartekoak. Anselmako barita (BaSO_4) sakabanatuetan, lortutako balioak ‰ +26koak ziren, eta Pozalaguako kristal handietan, berriz, ‰ +27koak. Datu horietan oinarrituta, S iturria termokimikoki erreduzitutako iturria dela esan daiteke. Barita-galena (BaSO_4 -PbS) bikote kogenetikoentzako zatiketa-ereduek 20 °C-ainoko temperaturak iradokitzen dituzte.
- b. Karbonatoen konposizio isotopikoa ‰ -3-4 $\delta^{13}\text{C}$ eta ‰ 14-26 $\delta^{18}\text{O}_{\text{smow}}$ artean dago. Datu horiek, kasu batzuetan, baldintza diagenetikoaren eta itsas- eta meteorizazio-uren nahasteak islatzen dituzte, eta, beste batzuetan, tarteko tenperaturetako birzirkulazio eta hidrotermalismo baldintzak iradokitzen dituzte.
- c. Pb arruntaren isotopoak nahiko homogeneoak dira, eta jatorri kortikal bera iradokitzen dute; gutxi gorabehera, 15,7 $^{207}/^{204}\text{Pb}$ eta 18,6 $^{206}/^{204}\text{Pb}$, adin-ereduen arabera, sedimentuetakoarekin bat datozen adinekin edo B motarekiko joera txikiagokoen adinarekin (adin-eredua estratigrafikoa baino pixka bat zaharragoa). Ikus daitekeenez, Bizkaiko mendebaldean Pb mineralizazio-

- d. Data of the Cl/Br-Na/Br relations for samples of *Mina Txomin* (sphalerite, ZnS; calcite, CaCO₃; dolomite, CaMg(CO₃)₂; quartz, SiO₂) suggest that highly evaporated brines concurred.
- e. For the strata-bound mineralizations, the genetic hypothesis involves the leaching of the elements contained in the sediments. This will allow the replacement of the carbonates located in the border of the platform. A late hydrothermal event would move the preconcentration, leading to irregular mineralization or a Philonian filler.

9.2.5 Classification of non-sulphide Zn deposits in Europe.

Based on their geological characteristics, the non-sulphide zinc deposits of Europe have been classified into three main groups³⁴⁻³⁶:

1. GROUP I are calamine-dominated deposits in Mississippi Valley-Type and carbonate-replacement deposit environments, where supergene sulphide deposits are related to the oxidation and replacement of the primary sulphides and preservation as karst cavity infilling. The mineralogy consists mostly of smithsonite (ZnCO₃), hydrozincite (Zn₅(CO₃)₂(OH)₆), and hemimorphite (Zn₄Si₂O₇(OH)₂·H₂O).
2. GROUP II deposits are willemite-dominated (Zn₂SiO₄) deposits in Late Proterozoic to Early Cambrian sedimentary basins, where the mineralization is controlled by fault zones and often associated with marked brecciation. This type of mineralization is considered to be of

biltegia eta Santillana sinklinalekoak desberdinak dira.

- d. Cl/Br-Na/Br erlazioen datuek, Mina Txominen laginen kasuan (esfalerita, ZnS; kaltzita, CaCO₃; dolomita, CaMg(CO₃)₂; kuartzoa, SiO₂), zeharo lurrundutako gesalak bat zetozela iradokitzen dute.
- e. Geruzei lotutako mineralizazioetarako, hipotesi genetikoak sedimentuetako elementuen lixibiazioa dakar. Horri esker, plataformaren ertzean dauden karbonatoak aldatu ahal izango liriateke. Gertaera hidrotermal berantiar batek aurrekontzentrazioa lekuz aldatuko luke, mineralizazio irregularra edo betegarri filoniarra sortuz.

9.2.5 Europako sulfurorik gabeko Zn biltegien sailkapena.

Ezaugarri geologikoen arabera, Europako zink sulfurorik gabeko metaketak hiru talde nagusitan sailkatu dira³⁴⁻³⁶:

1. I. MULTZOA Mississippi Haran-motako (MVT) eta karbonato-birjarpen inguruneetako metaketak dira, non sulfuro supergenikoen metaketak lehen mailako sulfuroen oxidazioarekin eta ordezkapenarekin erlazionatzen diren eta karst-barrunbearn betegarri gisa kontserbatzen diren. Mineralogia smithsonitak (ZnCO₃), hidrozintitak (Zn₅(CO₃)₂(OH)₆) eta hemimorfitak (Zn₄Si₂O₇(OH)₂·H₂O) osatzen dute gehienbat.
2. II. MULTZOKO aztarnategiak Kanbriar Goiztiarreko Proterozoiko Berantiarreko arro sedimentarioetako willemitak (Zn₂SiO₄) nagusi diren aztarnategiak dira. Bertan, mineralizazioa faila-eremuek kontrolatzen dute eta, askotan, breziazio markatuarekin nabarmenarekin

primary hydrothermal origin and formed at low sulphur and high oxygen activities. Silicates dominate the mineralogy, with a typical prevalence of willemite (Zn_2SiO_4).

3. GROUP III deposits consist of supergene non-sulphide deposits containing hydrated Zn silicates as well as carbonates, which were formed by residual surface oxidation of primary sulphide deposits, hydromorphic dispersion of Zn-bearing solutions, deposition by interaction of these solutions with carbonate, and subsequent preservation by special set of circumstances. The mineralogy of the economic concentrations is complex, consisting of hydrated Zn minerals and smithsonite ($ZnCO_3$).

9.3. DIRECT MEASUREMENT OF METALS IN SOIL: OPTIMIZATION OF SEM-EDS.

9.3.1 Introduction.

Chapter 5 contains a series of results obtained in the soil (analysed and measured in surface and depth), as well as several interesting information derived from the interpretation of the data. However, these analyses were carried out using destructive techniques applied to quantify metal contaminants in soils.

Considering that the feasibility of non-destructive spectroscopic techniques has been one of the axes of this study, the next analytical

lotzen da. Mineralizazio mota hori jatorri hidrotermal primariokotzat jotzen da, eta sufre gutxiko eta oxigeno askoko jarduerarekin sortu zen. Silikatoak mineralogian nagusi dira, eta willemita (Zn_2SiO_4) da nagusi Mineralizazio mota hori jatorri hidrotermal primariokoa kontsideratzen da, sufre gutxi eta oxigeno aktibitate handiko ekintzetan eratutakoak. Mineralogia silikatuek menderatzen dute, ohikoa den willemitearen nagusitasunarekin.

3. III. MULTZOKO aztarnategiak honako hauek dira: sulfuroak ez diren eta Zn-silikato hidratatuak dituzten hobi supergeniko ez-sulfuratuak, eta karbonatoak, sulfuro-aztarnategi primarioen gainazaleko oxidazio bidez sortuak, Zn disoluzio eramaileen sakabanatze hidromorfikoa, soluzio horiek karbonatoarekin interakzioan jartzeak eta, ondoren, zirkunstantzia-multzo berezi batek babestea. Kontzentrazio ekonomikoen mineralogia konplexua da, Zn mineral hidratatuz eta smithsonitaz ($ZnCO_3$) osatua.

9.3 LURZORUKO METALEN NEURKETA ZUZENA: SEM-EDSaren OPTIMIZAZIOA.

9.3.1 Sarrera.

5. Kapituluak lurzoruetan lortutako hainbat emaitza biltzen ditu (azalera eta sakontasunean aztertuak eta neurtuak), baita datuen interpretaziotik eratorritako hainbat informazio interesgarri ere. Hala ere, analisi horiek lurzoruetako kutsatzaile metalikoen kuantifikazioari aplikatutako teknika suntsitzaileen bidez egin ziren.

Teknika espektroskopiko ez-suntsitzaileen bideragarritasuna azterlan honen ardatzetariko bat izan dela kontuan hartuta, hurrengo erronka

challenge could be the capability to perform direct analysis without the need for digestion that involves lengthy processes. In this sense, methods involving interactions between electron beams and X-rays with solid samples such as X-Ray Fluorescence (XRF), Scanning Electron Microscopy coupled to Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (SEM-EDS), Particle Induced X-ray Emission (PIXE), Laser Induced Beam Spectroscopy (LIBS) or Instrumental Neutron Activation Analysis (INAA) have provided to be powerful techniques for quantitative analyses because they are non-destructive, multi-elemental, highly sensitive and they do not require special sample preparation.

Among all of them, XRF is the cheapest and simplest analysis technique which is well suited for the investigations that involve bulk chemical analyses of major (i.e., Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca) and trace elements (concentrations $> 1 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$: i.e., Ba, Co, Cr, Cu, Pb, Sr, U, V, Zn) in soils and sediments³⁷. However, XRF analyses cannot distinguish ions of the same element in different valence states being necessary to use other techniques like wet chemical analysis or Mössbauer spectroscopy³⁸. Besides, in practice, most commercially available instruments are very limited in their ability to measure the abundances

analitikoak prozesu luzeak eskatzen dituzten digestioen beharrik gabeko zuzeneko analisiak egiteko gaitasuna izan liteke. Ildo horretan, lagin solidoetan elektroien izpien eta X izpien arteko elkarrekintzak inplikatzeko metodoak aipa daitezke. Besteak beste: X izpiko fluoreszentzia (XRF, ingelesezko *X-Ray Fluorescence*), X izpien energia-dispersiboaren espektroskopiari akoplatutako ekorketa bidezko mikroskopia elektronikoa (SEM EDS, ingelesezko *Scanning Electron Microscopy, Energy Dispersive X Ray Spectroscopy*), partikulek eragindako X izpien emisioa (PIXE, ingelesezko *Particle Induced X-ray Emission*), Laser bidez eragindako sorta-espektroskopia (LIBS, ingelesezko *Laser Induced Beam Spectroscopy*) edo aktibazio neutronikoaren analisi instrumentala (INAA, ingelesezko *Instrumental Neutron Activation Analysis*). Guzti horiek analisi kuantitatiboetarako teknika indartsu gisa agertu dira. Izan ere, ez dira suntsitzailak, multielementalak eta oso sentikorak izateaz gain, ez dute laginaren prestakuntza berezirik behar.

Horien guztien artean, XRF da analisi-teknikarik merkeena eta errazena. Oso egokia da lurrek eta sedimentuek³⁷ eskatzen dituzten elementu nagusien (hau da, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca) eta aztarna mailako elementuen ($> 1 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ -ko kontzentrazioak: Ba, Co, Cr, Cu, Sr, U, V, Zn) solteko analisi kimikoak eskatzen dituzten ikerketetarako. Hala ere, XRF analisiak ezin dute balentzia-egoera desberdinetan dauden elementu bera bereizi. Horrek bestelako tekniken erabilerearen beharrezan dakar, kasurako, analisi kimiko hezea edo Mössbauer espektroskopia³⁸. Gainera, praktikan, komertzialki eskuragarri

of elements precisely and accurately with $Z < 11$ in most of the natural earth materials. In this case, the use of SEM-EDS can be an alternative approach to identify the elemental composition of samples such as metals, ceramics, and minerals.

Despite the large advantages provided by these techniques, one of the main drawbacks of direct measurements is the fact that quantitative studies are very limited and with higher detection limits (at $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ levels) than those obtained by ICP-MS for the dissolved trace elements. Thus, since the quantification is largely influenced by peak overlapping and inter-elemental matrix effect, these techniques have been used as semi-quantitative approaches³⁹. Nowadays the use of chemometric methods, such as multivariate calibration techniques based on Partial Least Squares Regression (PLSR) enable finding the relation between the collected spectra and the concentration of elements found in them. Consequently, these direct methodologies are widely used in several environmental application fields and the next analytical challenge involves assessing their potential to perform quantitative *in situ* analyses⁴⁰.

9.3.2 Experimental procedure.

For this phase of the research work, some soil samples described in the Chapter 5 were used.

a. Sample preparation.

For the analysis of the collected soil cores by means of SEM-EDS ten certified reference materials (CRMs) were used as standards: SGR 1

dauden tresna gehienak oso mugatuak dira lurreko material natural gehienetan $Z < 11$ duten elementuen ugaritasuna zehatz eta mehatz neurtzeko. Kasu horretan, SEM-EDSen erabilera ikuspegi alternatiboa izan daiteke metalen, zeramiken eta mineralen laginen oinarritzko konposizioa identifikatzeko.

Teknika horiek abantaila handiak dituzten arren, zuzeneko neurketen eragozpen nagusietako bat da azterlan kuantitatiboak oso mugatuak direla eta disolbatutako aztarna-elementuen ICP-MS bidezko neurketarekin alderatuta, detekzio-muga handiagoak dituztela ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ mailan). Horrela, kuantifikazioan, seinaleen gainjartzeak eta elementuen arteko matrize-efektuak hein handi batean eragiten dutenez, teknika horiek hurbilketa semikuantitatibo gisa erabili dira³⁹. Gaur egun, metodo kimiometrikoen erabilerak, hala nola utxieneko karratuen araberrako erregresio partzialean (ingelesezko *Partial Least Square Regression, PLSR*) delakoan oinarritutako aldagai anitzeko kalibratze-tekniken erabilerak, bildutako espektroen eta horietan aurkitutako elementuen kontzentrazioaren arteko erlazioa aurkitzea ahalbidetzen du. Ondorioz, aplikazio zuzenezko metodologia horiek asko erabiltzen dira ingurumen-aplikazioko hainbat eremutan, eta hurrengo erronka analitikoa analisi kuantitatiboak *in situ* egiteko potentziala ebaluatzea da.⁴⁰.

9.3.2 Prozedura analitikoa.

Lanaren fase honetarako 5. Kapituluaren azalduetako lurzorulu-lagin batzuk erabili ziren.

a. Laginen prestaketa

Bildutako lur-zutabeen SEM-EDS bidezko analisisetarako 10 erreferentziako material ziurtatu erabili ziren (CRM): SGR 1 (lutita); SRM 2711

(shale); SRM 2711 (soil); COQ-1 (carbonatite); and SCo-1, MAG-1, BCR 277r, PACS 1, PACS 2, MESS-2, NIST 1646a, CRM 088-050 and NIST 1944 (all sediments).

The CRMs were mixed in different proportions and prepared as pressed homogeneous powder pellets to build a calibration set of 35 points for 10 elements (Al, Fe, Co, V, Mn, Pb, Zn, As, Ni and Cr). The composition of the calibration samples was fixed following a mixture design as shown in Table 9.3. With the aim of increasing the mechanical stability of the pellets, a predetermined amount of 14% of methylcellulose was used as an inert binder. Other materials more like the matrix sample such as diatomaceous earth, silica or sand were also tested as binders, but the pellets were fragile and not homogeneous. Once having applied a 10 tons pressure to the 350 mg of the well homogenized mixture, the pellets obtained shown a diameter of 13 mm and a thickness related to the sample composition of approximately 1-1.5 mm (see Figure 9.13).



To estimate the reliability of the calibration model, an extra set of four test pellets of known elemental concentration that were not included in the calibration set were prepared following the same procedure. Finally, the 73 soil subsamples were prepared under the same operating conditions. Namely, 300 mg of soil fraction (particle size below 0.25 mm) were mixed in an

(lurra); COQ-1 (karbonatittoa); eta SCo-1, MAG-1, BCR 277r, PACS 1, PACS 2, MESS-2, NIST 1646a, CRM 088-050 eta NIST 1944 (guztiak sedimentuak).

CRMak proportzio desberdinetan nahastu ziren eta 10 elementurentzat (Al, Fe, Co, V, Mn, Pb, Zn, As, Ni eta Cr) prentsatutako pastilla homogeenogisa prestatu, 35 puntuko kalibrazio-multzo bat eraikitzeko. Kalibrazio-laginen osaera nahasketadiseinu bati jarraiki finkatu zen, 9.3 taulan ikus daitekeen bezala. Pastillen egonkortasun mekanikoa handitzeko, metilzelulosaren % 14ko kantitate lehenetsia erabili zen aglutinatzaile inerte gisa. Lagin errealen antzekoagoak ziren beste material batzuk probatu ziren aglutinatzaile gisa, hala nola lur diatomeoa, silizea eta harea, baina pastillak hauskorak izateaz gain ez ziren homogeenoak. Ondo homogenezatutako nahastearen 350 mg-ei 10 tonako presioa aplikatu ondoren, lortutako pastillek 13 mm-ko diametroa eta 1-1,5 mm-ko lodiera izan zuten (ikusi 9.13 Irudia).

Figure 9.13 Part of the set of pellets prepared with CRM for the calibration phase. / **9.13 Irudia** Kalibrazio faserako CRMekin prestatutako pastilla multzoaren adibide batzuk.

Kalibrazio-ereduaren fidagarritasuna kalkulatzeko, kontzentrazio-multzoan sartu ez ziren kontzentrazio elemental ezaguneko lau proba-pastilla gehiago prestatu ziren prozedura berari jarraituz (hauek ez ziren kalibrazio-multzoan sartu). Azkenik, lurren 73 azpilaginak baldintza operatibo beretan prestatu ziren. Hau da, 300 mg lur-lagin (0,25 mm-tik beherako partikula-tamaina)

agate mortar with 50 mg of methylcellulose before
compressing in dense pellet with a flat surface.

agatazko almaiza batean nahastu ziren 50 mg
metilzelulosarekin gainazal laua zuten pastilla
trinkoetan konprimatu aurretik.

Table 9.3 Percentages of the different CRM used for the calibration samples. / **9.3 Taula** Kalibrazio-laginetan erabilitako CRM ezberdinen ehunekoak.

		Composition of Pellets / Pastillen konposizioa												
Pellet number Pastilla zenbakia		NIST 1646a	PACS 1	PACS 2	MESS 2	SRM 2711	BCR 277r	SGR 1	SCo-1	COQ-1	MAG-1	NIST 1944	Metyl-cellulose Metilzelulosa	
Calibration set / Kalibrazio-multzoa	C1	-	-	-	-	-	-	-	86%	-	-	-	14%	
	C2	4%	4%	47%	4%	5%	4%	4%	4%	4%	4%	-	14%	
	C3	4%	4%	4%	5%	4%	4%	4%	4%	47%	4%	-	14%	
	C4	-	-	86%	-	-	-	-	-	-	-	-	14%	
	C5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	86%	-	14%	
	C6	9%	9%	9%	9%	9%	9%	9%	9%	9%	8%	8%	-	14%
	C7	9%	9%	9%	9%	9%	9%	9%	9%	-	12%	10%	-	14%
	C8	-	-	-	-	-	-	86%	-	-	-	-	-	14%
	C9	86%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	14%
	C10	47%	4%	4%	5%	4%	4%	4%	5%	4%	4%	4%	-	14%
	C11	4%	4%	4%	47%	4%	4%	4%	4%	4%	4%	4%	-	14%
	C12	9%	9%	9%	9%	8%	9%	9%	8%	9%	9%	9%	-	14%
	C13	9%	10%	-	10%	10%	10%	10%	10%	10%	10%	9%	-	14%
	C14	4%	4%	4%	4%	4%	4%	4%	4%	47%	5%	4%	-	14%
	C15	-	-	-	-	85%	-	-	-	-	-	-	-	14%
	C16	10%	10%	10%	10%	9%	-	10%	10%	10%	9%	9%	-	14%
	C17	9%	-	9%	10%	9%	9%	10%	10%	9%	10%	10%	-	14%
	C18	4%	4%	4%	4%	4%	4%	4%	4%	4%	4%	47%	-	14%
	C19	10%	10%	10%	10%	10%	10%	9%	-	9%	10%	10%	-	14%
	C20	-	9%	10%	9%	9%	9%	9%	10%	10%	10%	9%	-	14%
	C21	-	86%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	14%
	C22	10%	10%	10%	9%	-	10%	10%	10%	10%	10%	10%	-	14%
	C23	4%	4%	4%	4%	4%	47%	4%	4%	4%	4%	4%	-	14%
	C24	10%	9%	9%	-	9%	10%	9%	10%	10%	9%	9%	-	14%
	C25	9%	9%	10%	10%	9%	9%	10%	10%	10%	-	10%	-	14%
	C26	4%	47%	4%	4%	4%	4%	4%	4%	4%	5%	4%	-	14%
	C27	-	-	-	86%	-	-	-	-	-	-	-	-	14%
	C28	9%	8%	9%	9%	8%	9%	9%	9%	9%	8%	9%	-	14%
	C29	-	-	-	-	-	-	86%	-	-	-	-	-	14%

Table 9.3 (continuation) Percentages of the different CRM used for the calibration samples. / **9.3 Taula (jarraipena)** Kalibrazio-laginetan erabilitako CRM ezberdinen ehunekoak.

	C30	10%	10%	9%	9%	10%	9%	9%	10%	10%	-	-	14%
	C31	-	-	-	-	-	-	-	-	86%	-	-	14%
	C32	4%	4%	4%	4%	47%	4%	4%	4%	4%	4%	-	14%
	C33	4%	4%	4%	4%	4%	4%	47%	4%	4%	4%	-	14%
	C34	9%	9%	9%	9%	9%	9%	9%	9%	8%	9%	-	14%
	C35	9%	9%	9%	9%	8%	8%	9%	9%	9%	9%	-	14%
Validation set Balidazio- multzoa.	V1	-	-	28%	-	-	-	28%	-	-	-	28%	14%
	V2	28%	-	-	-	28%	-	-	-	-	28%	-	14%
	V3	-	28%	-	-	-	-	-	-	28%	-	28%	14%
	V4	-	-	28%	-	28%	-	-	28%	-	-	-	14%

b. Analysis by SEM-EDS.

SEM-EDS measurements were performed using an EVO40 Scanning Electron Microscope (Carls Zeiss STS, Germany) coupled to an X-Max Energy-Dispersive X-Ray Spectrometer (Oxford Instruments, Abingdon, Oxfordshire, UK).

The elemental composition of the samples can be determined from the X-ray spectra excited by high-energy electron bombardment of the sample. Since it can display all the elements present in a sample as they are being collected enabling a very fast identification, EDS is the more popular detector. In addition, EDS detectors allow to determine the composition of the sample to an overall accuracy of about 1%. To assure the most sensitive conditions, EDS measurement conditions were established by an experimental design approach. There are many instrumental variables to be considered. Nonetheless according to previous knowledge for conductive specimens, some variables were fixed (magnification: 70X, beam current: 30 μ A and analysis time: 250 s) and only the intensity probe, the EHT voltage and the working distance were optimized. Thus, EDS analyses were performed using an I Probe of 180 pA, a EHT voltage of 30 KV and a working distance of 8 mm. The SEM-EDS data were treated with the Inca Energy EDS software (Oxford Instruments, Abingdon, Oxfordshire, UK).

9.3.3 Result and discussion.

a. Direct determination of metals in soils: SEM-EDS approach.

The determination of the metal content in soils is

b. SEM-EDS bidezko analisia.

SEM-EDS neurriak X-Max X izpien energia-dispertsiboaren espektroskopiari (X-Max Energy-Dispersive X-Ray Spectrometer, Oxford Instruments, Abingdon, Oxfordshire, Erresuma Batua) akoplatutako EVO40 ekorketa bidezko mikroskopia elektronikoaren bitartez (Carls Zeiss STS, Alemania) gauzatu ziren.

Laginen konposizio elementala energia handiko elektroien bonbardaketagatik eratorritako X izpien espektro kitzikatutik abiatuta zehaztu daiteke. Lagin batean dauden elementu guztiak jaso ahala erakuts ditzakeenez, oso azkarra den EDSa da detektagailua ezagunena. Detektagailu hauek laginaren osaera zehazteko aukera ematen dute, gutxi gorabehera % 1eko zehaztasun globalarekin. Baldintza sentikorrenak bermatzeko, EDSaren neurtzeko baldintzak diseinu esperimental batek ezarri zituen. Kontuan hartu beharreko aldagai instrumentalak asko dira. Hala ere, lagin eroaleei buruzko alde zurreko ezagupenen arabera, aldagai batzuk finkatu zirenez (magnitua: 70X-an, izpi korronea: 30 μ A-tan eta analisirako denbora: 250 s-tan), intentsitate-zunda, EHT tentsioa eta lan-distantzia bakarrik optimizatu ziren. Horrela, EDS analisia 180 pA-ko intentsitate-zunda, 30 KV-ko EHT tentsioa eta 8 mm-ko lan distantzia erabiliz egin ziren. SEM-EDSaren datuak Inca Energy EDS softwarearekin tratatu ziren (Oxford Instruments, Abingdon, Oxfordshire, EB).

9.3.3 Emaitzak eta eztabaida.

a. Lurzoruetako metalen zuzeneko zehaztapena: SEM-EDS bidezko hurbilketa.

Lurzoruetako kutsadura-egoera ebaluatzeko

normally the first step to assess their contamination state. Unfortunately, no single method can quantify all the parameters that are related to the soil contamination. Therefore, the use of multi-analytical approaches is becoming a standard practice to obtain the most realistic concentration values. Methods based on fusion or MAE followed by ICP-MS analysis are the recurring ones for the determination of the total metallic composition in soils. Nowadays, however, the development of analytical methods that allow determining the total metal concentration without any complex sample pre-treatment is in vogue. The use of an analytical approach based on direct soil sample examination by means of SEM-EDS is subsequently discussed.

▪ **Optimization of measurement parameters of SEM-EDS.**

The optimization of the instrumental parameters of SEM-EDS was conducted using a mixture of soil reference material (C35, see Table 9.3). To obtain high quality results the samples must be analysed as pressed pellets to eliminate mineralogical and particle size effects. Thus, all the samples were previously pelletized. Besides, if the analysed samples are not conductive enough, the electron beam will transmit charge into the sample surface producing several secondary electrons that finally charge the samples. Such phenomenon not only distorts the image, but also reduces the effective energy of the incident electrons. Since a coating with carbon or gold will alleviate the charge increase on the external surface of samples, the influence of charging was first tested. The measurements carried out with and without

lehen urratsa, normalean, haien metalezko edukia zehaztea izaten da. Tamalez, ezein metodok ezin ditu bere kabuz lurzorua kutsadurarekin lotutako parametro guztiak kuantifikatu. Beraz, analisi anitzeko ikuspegi erabilera ohiko praktika bihurtzen ari da kontzentrazio-balio errealistenak lortzeko. Fusioan edo MAEan erauzketak egin eta ondoren ICP-MS bidezko analisisetan oinarritutako metodoak lurzoruetako konposizio metaliko osoa zehazteko erabiltzen diren errepikakorrenak dira. Gaur egun, ordea, metalaren guztizko kontzentrazioa lagin prestaketa konplexurik gabe determinatzea ahalbidetzen duen metodo analitikoaren garapena goraldian dago. Jarraian, SEM-EDS bidezko lurzoru-laginaren zuzeneko azterketan oinarritutako ikuspegi analitiko baten erabilera eztabaidatzen da.

▪ **SEM-EDSaren neurraketa-parametroak optimizatzea.**

SEM-EDSen parametro instrumentalen optimizazioa lurzorua erreferentziazko materialaren nahasketa bat erabiliz egin zen (C35, ikus 9.3 Taula). Kalitate handiko emaitzak lortzearren, laginak pastilla prentsatu gisa aztertu behar dira, horrela mineralogia- eta partikula-tamainako efektuak ezabatzeko. Hori dela eta, lagin guztiak aurretik pastilla eratu zeuden. Bestalde, aztertutako laginak ez badira behar bezain eroaleak, elektroizpiak karga bidaliko du lagin-azalera, horrela, laginak kargatzen dituzten bigarren mailako elektroiak sortuz. Fenomeno horrek irudia desitxuratzeaz gain, elektroierasotzaileen energia eraginkorra murrizten du. Karbonoz edo urrez egindako estaldura batek laginen kanpoko gainazalean karga handitzea arinduko duenez, lehenik eta behin

carbon coating do not show significant differences in spectrum intensity ($p > 0.1$) so the samples were not further coated avoiding the prolongation of the sample pre-treatment process.

During SEM-EDS measurements several parameters, which are often dictated by the nature of the samples, can affect the efficiency of the performed analyses. Although the effect of many variables can be studied, some variables such as magnification, beam current and time of analysis were fixed after previous experiments due to instrumental specifications. In this sense, the magnification was fixed at 70X to maintain a constant analysis area per sample, to be exact, a measured area of nearly 10 mm^2 ($2.6 \text{ mm} \times 3.8 \text{ mm}$). Regarding to the beam current, based on instrumental specifications the value was set at $30 \mu\text{A}$. Finally, the analysis time was fixed at 250 s to obtain the highest resolution and lowest deadtime¹ in the minimum analysis time.

Once having fixed these instrumental parameters, the study of the influence of other three variables was considered: (i) the acceleration voltage (EHT, KV) since it will affect the specimen damage due to the beam and the production X-

kargaren eragina probatu zen. Karbono estaldurarekin edo estaldurarik gabe egindako neurketek ez dute alde esanguratsurik erakusten espektroaren intentsitatean ($p > 0,1$). Beraz, laginak ez estaltzea erabaki zen, horrela laginaren aurretiko tratamendu-prozesua luzatzea saihestuz.

SEM-EDS neurketetan laginen izaerak agintzen dituen hainbat parametrok eragina izan dezakete egindako analisisen eraginkortasunean. Aldagai askoren eragina azter daitekeen arren, zenbait aldagai, hala nola magnitudea, izpiaren korrontea eta analisi-denbora, aurreko esperimientuen ondoren finkatu ziren (zehaztapen instrumentalen arabera zehaztuak). Zentzu honetan, lagin bakoitzeko analisi eremu konstante bat mantentzeko, handipena 70Xean finkatu zen. Zehatzak izateko, neurtutako azalerak ia 10 mm^2 -koak izan ziren ($2,6 \text{ mm} \times 3,8 \text{ mm}$ -koak). Izpi-korronteari dagokionez, instrumentuaren espezifikazioetan oinarrituta, balioa $30 \mu\text{A}$ -koa izan zen. Azkenik, analisiaren denbora 250 s-tan finkatu zen erresoluzio handiena eta hutsarte txikiena lortzeko asmoz.

Behin parametro instrumentalak finkatuta, beste hiru aldagairen eraginaren azterketa egin zen: (i) azelerazio-tentsioa (EHT, KV-tan) izpiak pastillak kaltetu ditzakeelako eta analisirako X izpiak eratuko dituelako, ; (ii) zundaren korrontea

¹ **Deadtime (%)** – is the percentage time for which the pulse processor is unavailable for further counting. If a long process time is chosen for pulse measurement this will improve noise averaging and give better resolution, but it will also increase the deadtime %.

¹ **Hutsartea (%)** – Zenbat denborarako ez dago eskuragarri pulsu-prozesadorea gehiago zenbatzeko. Pulsua neurtzeko prozesu luze bat aukeratzeko bada, horrek batez besteko zarata hobetuko du eta erresoluzio hobea emango du, baina % hilgarria ere handituko du.

rays for analysis; (ii) the probe current (I Probe, pA) because if high values are used together with high acceleration voltage and magnification values, it will also damage the sample; and (iii) the working distance² (WD, mm) as it will indirectly affect the resolution of the image but it controls the geometry of the detector (detector angle 45°). Therefore, an experimental design approach was used to optimize simultaneously the EHT, I Probe and WD values trying to obtain the maximum information with the minimum number of experiments and making also possible to consider the interactions between the variables.

To achieve that goal, a Central Composite Design (CCD) was carried out using the Statgraphics Centurion XV software to establish the best working conditions for four selected elements that cover the whole spectra range (0-20 KeV), i.e., oxygen, (K_{α} , 0.52 KeV), silicon (K_{α} , 1.74 KeV), calcium (K_{α} , 3.70 KeV) and iron (K_{α} , 6.40 KeV). The ranges for the studied variables were: EHT (10-30 KV), I Probe (30-400 μ A) and WD (6-10 mm). Table 9.4 summarizes the design matrix that includes 18 randomized experiments plus the responses for the target elements (represented as full scale intensities). The precision of the measurements was estimated from the four replicates of the central point. The RSD% values for the studied elements were between 1-7%.

(I Probe, pA-tan) izan ere, balio altuak erabiltzen badira balio handiko azelerazio tentsioarekin eta handipenekin batera, laginari ere kalte egingo diolako; eta (iii) lan-distantzia² (WD, mm-tan), irudiaren bereizmenari zeharka eragingo diolako, baina detektagailuaren geometria kontrolatzen duelako (detektatzailearen angelua 45°-koa izan zen). Horregatik, esperimentu kopuru txikienarekin ahalik eta informazio gehien lortzeko eta aldagaien arteko elkarrekintzak ere kontuan hartzeko diseinu esperimenta erabili zen EHT, I Probe eta WD balioak aldi berean optimizatzeko.

Helburu hori lortzeko, diseinu konposatu zentral (ingelesez *Central Composite Design, CCD*) bat egin zen Statgraphics Centurion XV softwarea erabiliz lan baldintzarik onenak ezartzeko espektro osoa (0-20 KeV bitartekoa) estaltzen duten lau elementu aukeratuentzat; hau da, oxigenoa (K_{α} , 0,52 KeV), silizioa (K_{α} , 1,74 KeV), kaltzioa (K_{α} , 3,70 KeV) eta burdina (K_{α} , 6,40 KeV). Aztertutako aldagaien tartea honako hau izan zen: EHT (10-30 KV), I Probe (30-400 μ A) eta WD (6-10 mm). 9.4 Taulak diseinuaren matrizea laburbiltzen du, zorizko 18 esperimentu eta xede-elementuentzako erantzunak barne hartzen dituen (eskala osoko intentsitate gisa adierazita). Neurketen zehaztasuna erdiko puntuaren lau errepliketatik abiatuta kalkulatu zen. Aztertutako elementuen % RSD balioak % 1-7 artekoak izan ziren.

² **Working distance (WD, mm)** – the distance between the bottom of the lens and the sample surface. / ² **Lan-distantzia (WD, mm)** – leiarraren bukaera eta laginaren gainazalaren arteko distantzia.

The responses obtained for the CCD were analysed by means of analysis of variance while multiple linear regression was used to build the response surface models that only considered the significant variables at 95% of confidence level (p -values < 0.05). According to the results, all the variables, as well as their main interactions, were significant in the studied ranges. Take as an example the calculated standardised Pareto charts³ (see Figure 9.14) for the three factors and the interactions that present effect for O and Ca. The response surfaces were built, accordingly, using the significant variables. As it can be seen, higher values of I Probe and WD provided the best responses for all the analytes whereas high EHT voltage values were also adequate for all target elements except for oxygen. According to these results, the instrumental optimum values for SEM-EDS measurements are the following: an acceleration voltage of 30 KV, applied with an intensity of the probe of 370 pA at a working distance of 10 mm.

CCDrako lortutako erantzunak bariantzaren analisiaren bidez aztertu ziren, eta erregresio lineal anizkoitza, berriz, konfiantza-mailaren %95eko aldagai esanguratsuak (p -balioak $< 0,05$) soilik kontuan hartzen zituzten erantzun-azalerako ereduak eraikitzeke erabili zen. Emaitzen arabera, aldagai guztiak eta haien elkarreragin nagusiak esanguratsuak izan ziren aztertutako eremuetan. Har ditzagun adibide gisa Paretoren grafiko³ estandarizatuaren kalkulatuak (ikus 9.14 Irudia) O-aren eta Ca-ren kasuentzat eragina duten hiru faktoreetarako eta elkarrekintzetarako. Erantzun azalerak aldagai esanguratsuak erabiliz eraiki ziren. Ikus daitekeenez, I Probe-aren eta WDaren balio altuagoek erantzun onenak eman zituzten analito guztientzat, eta EHT tentsioaren balio altuak ere egokiak izan ziren xede-elementu guztietarako, oxigenorako izan ezik. Emaitza horien arabera, SEM-EDS neurketetarako tresna-balio optimoak honako hauek dira: 30 KV-ko azelerazio-tentsioa, 10 mm-ko lan-distantzian 370 pA-ko zundaren intentsitatearekin aplikatua.

³ **Standardised Pareto Chart** - Statistical graphic provided by the Statgraphics program in order to evaluate the significant standardised effects of the main factors as well as their interactions. The standardised effect is obtained by dividing the estimated effect by its standard error. The vertical line indicates the statistically significant bound at the 95% confidence level. / ³ **Paretoren grafiko estandarizatua** - Faktore nagusien efektu estandarizatu esanguratsuak eta horien elkarreraginak ebaluatzeke egindako estatistiken programak emandako grafiko estatistikoa. Efektu estandarizatua efektu zenbatetsia bere errore estandararen bidez zatituz lortzen da. Lerro bertikalak adierazten du estatistikoki esanguratsua dena % 95eko konfiantza-mailan lotuta.

Table 9.4. Central composite design matrix and the X-ray intensities for the selected elements (O, Si, Ca, Fe). A: EHT, B I Probe, C: WD. The replicates of the central point are marked with an *. / **9.4 Taula** Diseinu konposatuko zentralaren matrizea eta X izpien intentsitateak hautatutako elementuentzat (O, Si, Ca, Fe). A: EHT, B I Probe, C: WD. Erdiko puntuaren erreplikak * batez markatuta daude.

Exp.	Optimized Variables Optimizatutako Aldagaiak			Responses (as X-ray intensities) Erantzunak (X izpien intentsitate gisa)				Deadtime (%)
	A	B	C	O	Si	Ca	Fe	
1	25	100	9	1906	4540	843	277	23
2	15	300	7	2142	2769	294	81	14
3	20	30	8	524	973	153	39	3
4	20	370	8	6910	12624	1922	576	36
5*	20	200	8	3801	6820	1080	272	20
6*	20	200	8	3644	6839	1029	314	20
7	30	200	8	2922	8846	1845	710	27
8	20	200	10	6334	11119	1717	449	29
9	25	300	9	7680	17911	3142	1081	40
10	15	100	7	870	1067	120	32	12
11	10	200	8	5849	3690	249	34	17
12	25	300	7	2630	6074	1263	435	24
13*	20	200	8	3094	5816	795	254	21
14	15	100	9	2614	3049	300	71	13
15	20	200	6	753	1323	217	77	8
16*	20	200	8	3692	7005	1017	303	21
17	15	300	9	6923	8298	909	223	27
18	25	100	7	1053	2530	496	169	15

However, when these parameters are used in practice, the deadtime results so long (> 70%) that the analysis turns unfeasible. To diminish such deadtime till 30%, the data corresponding to deadtime were fitted to equation 1, where Y is the response (deadtime % in this case), x_A , x_B and x_C correspond to the EHT voltage, the I Probe and the WD, respectively, β_i , β_{ij} and β_{ii} are the fitting parameters, and ϵ the lack of fit.

$$Y = \beta_0 + \beta_A x_A + \beta_B x_B + \beta_C x_C + \beta_{AB} x_A x_B + \beta_{AC} x_A x_C + \beta_{BC} x_B x_C + \beta_{AA} x_A^2 + \beta_{BB} x_B^2 + \beta_{CC} x_C^2 + \epsilon \quad (1. Ek.)$$

β coefficients with a p-value lower than 0.05 were considered as significant obtaining the equation 2 which corresponds to the response surface for deadtime %:

$$\text{Deadtime (\%)} = \text{Hutsartea (\%)} = 81.63 + 0.41x_A + 0.32x_B + 0.69x_C - 0.062x_{AB} - 0.036x_{BC} \quad (2. Ek)$$

A Solver (mathematical software included in Excel) calculation was used to determine the

Hala ere, parametro horiek praktikan erabiltzen direnean, hutsartea hain da luzea (> % 70) non analisisa ezinezkoa bihurtzen den. Hutsarte hori % 30era arte murrizteko, hutsarteari buruzko datuak 1. Ekuaziora egokitu ziren, non Y erantzuna den (kasu honetan % hutsartea), x_A , x_B eta x_C EHT tentsioari, I Probe-ari eta WDari dagozkien, hurrenez hurren, β_i , β_{ij} eta β_{ii} doitze parametroak diren eta ϵ diseinuaren errorea.

0,05etik beherako p-balioa zuten β koefizienteak adierazgarritzat hartu ziren, horrela 2. Ekuazioa lortuz. Ekuazio hori % hutsarteko erantzun-azalerari dagokio:

% 30etik beherako hutsarte-baldintza betetzen duten parametro instrumentalak zehazteko (hau

instrumental parameters that fulfil the requirement of deadtime lower than 30% (i.e., to obtain the instrumental conditions that assure minimum deadtime %). Hence, the SEM-EDS instrumental parameters were established at an acceleration voltage of 30 KV, intensity of the probe of 180 pA and a working distance of 8 mm.

da, gutxieneko % hutsartea ziurtatzen duten baldintza instrumentalak lortzeko) Solver kalkulu bat erabili zen (Excelen sartutako software matematikoa). Horregatik guztiagatik, SEM-EDSaren parametro instrumentalak 30 KV-ko azelerazio-tentsioan, 180 pA-ko zundaren intentsitatean eta 8 mm-ko lan-distantzian ezarri ziren.

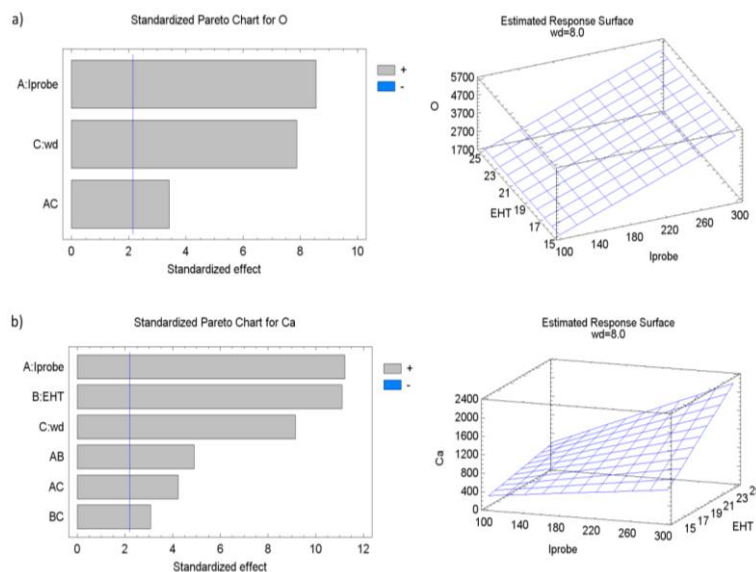


Figure 9.14. Standardised Pareto charts for the main effects, their interactions and the response surface obtained after CCD for two representative elements: (a) Oxygen and (b) Calcium. / **9.14 Irudia** Paretoren grafiko normalizatuak, haien interakzioak eta CCDaren ondoren lortutako erantzun-azalerak, bi elementu adierazgarrietarako: (a) Oxigenoa eta (b) Kaltzioa.

As it has been previously indicated, the measurement parameters in SEM-EDS depends highly on sample characteristics like sample homogeneity, thickness, metal composition (i.e., Pb content) and/or organic matter content. The homogeneity of the samples was tested analysing, at the fixed values of the previously optimised parameters, three different pellets of the same composition. RSD values below 10% were obtained. Considering that the same amount of sample was pelletized (350 mg), the thickness of the sample was related to its composition. Therefore, two samples with lower and higher content of metals (3% and 8%) were measured at the optimized conditions to guarantee that the deadtime still remains below 30%, making the

Aurretiaz adierazi den bezala, SEM-EDSan neurtzeko parametroak laginaren ezaugarrien mende daude, hala nola laginaren homogeneotasuna, lodiera, metalezko konposizioa (hau da, Pb-zko edukia) eta/edo materia organikoaren edukia. Laginen homogeneotasuna aurretik optimizatutako parametroen balio finkoetan egiaztatu zen, konposizio bereko hiru pastilla ezberdin analizatuz. RSD balioak % 10etik beherakoak izan ziren. Kontuan hartuta lagin kopuru bera zela pastilla bihurtu zena (350 mg-koa), laginaren lodiera haren konposizioarekin erlazionatu zen. Horregatik, metalen eduki txikiagoa eta handiagoa zuten bi lagin (% 3 eta % 8) baldintza optimizatuetan neurtu ziren, hutsarteak % 30etik behera jarraitzen zuela

analysis feasible. Preliminary experiments were carried out to analyse the matrix effect with CRM spiked with different amounts of humic acids (10% and 30%; technical grade, Sigma Aldrich, Steinheim, Germany). The effect of organic matter was further evaluated by comparing the responses of the studied analytes in the spiked soil samples. The ANOVA results do not show significant differences between the analysed samples (p -level > 0.1) and, consequently, the matrix effect corresponding to organic matter content may be further discarded.

▪ Soil metal quantification by SEM-EDS.

Even though the measurements obtained using this technique can be performed without difficulties, once the spectrum is collected, the quantitative procedure sometimes turns out to be tricky due to peak overlapping, inter-elemental matrix effects and a slowly varying noisy background⁴¹. In fact, in this case the simple method of linear interpolation of the background beneath the peak is not appropriate since the background itself is non-linear, both locally in the vicinity of the peaks and over the whole energy range. To resolve this drawback several calibration approaches can be employed: matrix matching⁴², data treatment according to fundamental parameters⁴³, spectral Monte Carlo simulations⁴⁴ and chemometric multivariate methods such as partial least square regression (PLSR)⁴⁵. All of them allow not only to evaluate the spectrum but also to quantify elements, all in a unique step.

bermatzeko, horrela analisia bideragarri eginez. Matrize efektua aztertzeko egin ziren lehen esperimentuak azido humikoen kantitate desberdinekin aberastutako CRMekin (% 10arekin eta % 30arekin; maila teknikoa, Sigma Aldrich, Steinheim, Alemania) egin ziren. Materia organikoaren eragina gehiago ebaluatu zen aberastutako lur laginetan aztertutako analitoen erantzunak konparatuz. ANOVAren emaitzek ez zuten desberdintasun esanguratsurik erakusten aztertutako laginen artean (p -maila $> 0,1$) eta, ondorioz, materia organikoaren edukari dagokion matrize-efektua are gehiago baztertu zitekeen.

▪ SEM-EDS bidezko lurzoruko metalen kuantifikazioa.

Teknika honen bidez lortutako neurketak zailtasunik gabe egin badaitezke ere, espektroa bildu ondoren, prozedura kuantitatiboa zaila da batzuetan gailur gainjarriengatik, elementuen arteko matrize efektuagatik eta gutxi aldatzen den hondoko zaratagatik⁴¹. Izan ere, kasu honetan gailurraren azpiko hondoa linealki interpolatzeko metodo sinplea ez da egokia, hondoa bera ez baita lineala, bai tontorren inguruan, bai energia-hedadura osoan. Eragozpen hori konpontzeko hainbat kalibrazio hurbilketa erabil daitezke: matrizearekin bat datorrena⁴², oinarrizko parametroen arabera datuen tratamendua⁴³, Monte Carlo simulazio espektralak⁴⁴ eta aldagai anitzeko metodo kimiometrikoak, hala nola gutxienerako karratuen erregresio partziala (ingelesezko *partial least square regression*, PLSR)⁴⁵. Guztiek aukera ematen dute espektroa ebaluatzeko bai eta elementuak kuantifikatzeko ere, hori guztia urrats bakar batean.

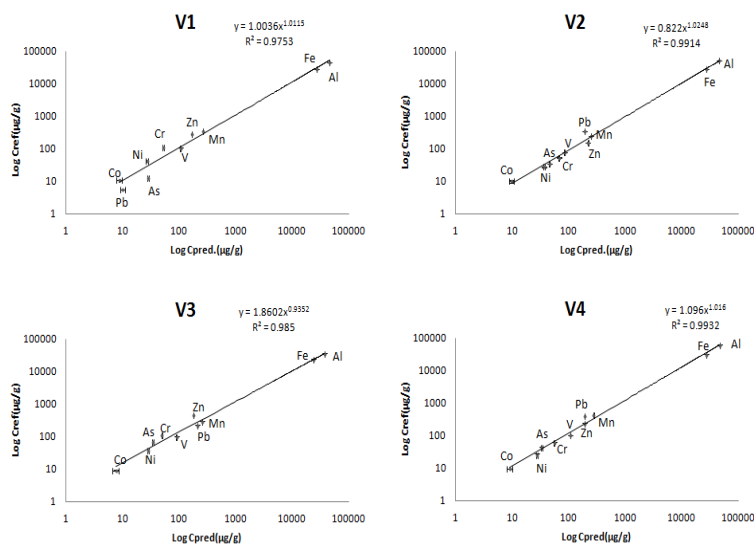


Figure 9.15 Comparison of the predicted and reference values for the target analytes in four different validation pellets. / **9.15 Irudia** Xede-analitoentzat aurreikusitako eta erreferentziako balioak konparatzea baliozkotzeko lau pastilla ezberdinetan.

One of the first steps prior to the application of the previous calibration approaches is the spectra pre-processing making use of several data treatment techniques, from the easiest (baseline correction, spectra normalization or smoothing) to the most laborious ones (Multiplicative Signal Correction, Standards Normal Variate correction (SNV), or first and second order derivation). In the first plan of action, different calibration approaches were assessed using the PLS2 algorithm to build up a calibration model able to determine simultaneously the concentration of 10 elements in a wide range of concentration levels (the ranges were the following: Al: 1600-74500 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, Fe: 17200-40800 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, Co: 0-20 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, V: 0-208 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, Mn: 0-540 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, Pb: 0-1000 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, Zn: 0-700 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, As: 0-180 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, Ni: 10-110 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ and Cr: 0-160 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) in homogeneous mixtures of soil reference materials.

For all target elements, several PLS2 models were built after applying several data treatments (see Table 9.5) and using the spectral range with

Aurreko kalibrazio-planteamenduak aplikatu aurreko lehen urratsetako bat espektro aurre prozesatua da, datuen tratamendurako hainbat teknika erabiltzen dituen, errazenetik (oinarri-zuzenketa, espektroen normalizazioa edo leuntzea) neketsuenetara (seinalea ugaritzearen zuzenketa, ingelesezko *Multiplicative Signal Correction*, *MSC*; aldagai normal arrunten zuzenketa, ingelesezko *Standards Normal Variate correction*, *SNV*; edo lehen eta bigarren mailako deribazioa). Lehen ekintza-planean eta PLS2 algoritmoa erabiliz, hainbat kalibrazio hurbilketa ebaluatu ziren, 10 elementuren kontzentrazioa kontzentrazio-maila zabaletan aldi berean zehazteko gai den kalibrazio-eredu bat eraikitzeko (tartean, ondokoak: Al: 1600-74500 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, Fe: 17200-40800 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, Co: 0-20 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, V: 0-208 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, Mn: 0-540 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, Pb: 0-1000 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, Zn: 0-700 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, As: 0-180 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, Ni: 10-110 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ eta Cr: 0-160 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) lurren erreferentziako materialen nahasketa homogeenetan.

Xede-elementu guztietarako, PLS2-eredu batzuk eraiki ziren zenbait datu-tratamendu aplikatu ondoren (ikusi 9.5 Taula) eta informazio analitiko

analytical information (0-15 KeV), once having excluded the spectral noise from the calibration model (15-20 KeV). Afterwards, the best calibration model was selected based on their prediction capacity. To achieve that goal, several parameters were studied:

- (i) Root-Mean-Square Error of Calibration (RMSEC);
- (ii) Root-Mean-Square Error of Prediction (RMSEP) to give an idea of the average prediction error or accuracy;
- (iii) Coefficient of determination (r^2);
- (iv) The number of principal components (PC); and
- (v) The Residual Predictive Deviation (RPD) that is related to the precision of the calibration model.

Different data treatment (normalization, derivation, taking the square root of the data, SNV or their combinations) were applied as is indicated in Table 9.5. Based on these results, the best prediction in terms of accuracy and precision was provided by the data pre-treatment consisting of data normalization plus second derivative (T5). In this way, the final calibration model enables to estimate the metal concentration values in a wide range of concentration levels, providing an experimental RMSEP (or accuracy) between $0.48 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ and $2928 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ for the studied analytes and a precision between 4% and 10%.

duen espektro tartea erabiliz (0-15 KeV bitartekoa), behin zarata espektrala kalibrazio-eredutik kanpo utzi ondoren (15-20 KeV bitartekoa). Segidan, iragartzeko duen gaitasunaren arabera kalibrazio-eredurik onena aukeratu zen. Helburu hori lortzeko, hainbat parametro aztertu ziren:

- (i) Kalibrazioko batez besteko errore koadratikoa (ingelesezko *Root-Mean-Square Error of Calibration, RMSEC*);
- (ii) Iragarpenaren batez besteko errore koadratikoa (ingelesezko *Root-Mean-Square Error of Prediction, RMSEP*) iragarpenaren batez besteko erroreaz edo zehaztasunaz ideia bat emateko;
- (iii) Mugatze-koefizientea (r^2);
- (iv) Osagai nagusien kopurua (ingelesezko *Principal Components, PC*); eta
- (v) Kalibrazio-ereduaren zehaztasunarekin lotuta dago hondar-desbideratze prediktiboa edo iragarria (ingelesezko *The Residual Predictive Deviation, RPD*).

9.5 Taulan adierazten den bezala, datuen tratamendu desberdinak aplikatu ziren (normalizazioa, deribazioa, datuen erro karratua, SNV edo horien konbinazioak). Eraitza horien arabera, doitasun eta zehaztasunari dagokionez, aurreikuspenik onena datuen aurreko tratamenduak eman zuen: datuen normalizazioa gehi bigarren deribatua (T5). Horrela, azken kalibrazio-ereduak aukera ematen du metalen kontzentrazio-balioak kontzentrazio-maila zabaletan balioesteko, eta $0,48 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ eta $2928 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ bitarteko RMSEP esperimentalak (edo zehaztasuna) eta % 4 eta % 10 arteko doitasuna ematen du aztertutako analitoentzat.

To validate the multivariate calibration method, a validation set of external samples (not used for modelling purposes, see Table 9.3) was prepared. Their measurement and pre-processing were done as earlier explained. In Figure 9.15, where the comparison of the predicted and reference values are shown, it can be seen that there is no significant difference at 95% level of confidence. This renders the model able of being applied for the quantification of the selected elements (Al, Fe, Co, V, Mn, Pb, Zn, As, Ni and Cr) in samples with a similar matrix.

Kalibrazio-metodo aldeaniztuna baliozkotzeko, kanpo-laginen balidazio-multzo bat prestatu zen (ez da erabili modelatzeko, ikus 9.3 Taula). Neurketa eta aurre prozesatuak lehen azaldu bezala burutu ziren. 9.15. Irudian, aurreikusitako balioen eta erreferentziako balioen konparazioa erakusten da. Ikus daitekeenez, %95eko konfiantza-mailan ez dago alde esanguratsurik. Horrela, hautatutako elementuak kuantifikatzeko (Al, Fe, Co, V, Mn, Pb, Zn, As, Ni eta Cr) antzeko matrizea duten laginetan aplikatu daitekeen ereduak lortzen da.

Table 9.5. Spectral pre-processing treatment and calibration model parameters of PLS2 regression of SEM-EDS data for the determination of some metals in soil samples. / **9.5 Taula** SEM-EDS datuen PLS2 erregresioaren tratamendu espektrala eta kalibrazio-ereduaren parametroak lur laginetan metal batzuk zehazteko helburuz.

Analyte Analitoa	Spectral pre-processing Aurreprozesamendu espektrala	PC number PC zenbakia	r^2	RMSEC ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) ¹	RMSEP ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) ²	RPD (%) ³
Al	T1	8	0.9968	910	2008	5
	T2	12	0.9988	485	3887	16
	T3	8	0.9979	627	1925	7
	T4	4	0.9926	1178	3071	7
	T5	3	0.9892	1428	2928	5
	T6	13	0.9973	719	3182	4
Fe	T1	8	0.9966	409	995	4
	T2	12	0.9981	235	1219	9
	T3	8	0.9978	252	852	5
	T4	4	0.9884	572	1420	6
	T5	3	0.9845	664	1412	4
	T6	13	0.9950	377	1961	4
Co	T1	8	0.9977	0.18	0.49	10
	T2	12	0.9977	0.16	1.54	33
	T3	8	0.9986	0.12	0.45	10
	T4	4	0.9879	0.37	0.66	9
	T5	3	0.9919	0.30	0.48	4
	T6	13	0.9961	0.21	0.99	5
V	T1	8	0.9924	3.15	8.77	9
	T2	12	0.9991	0.93	3.55	3
	T3	8	0.9965	1.88	6.20	6
	T4	4	0.9859	3.78	9.39	10
	T5	3	0.9897	3.24	6.72	5
	T6	13	0.9965	1.89	6.95	4
Zn	T1	8	0.995	8.37	18.2	10
	T2	12	0.9993	3.11	15.5	7
	T3	8	0.9995	2.72	7.60	4
	T4	4	0.9918	10.8	24.8	13
	T5	3	0.9957	7.86	19.1	7
	T6	13	0.9985	4.56	28.6	10
Pb	T1	8	0.996	11.4	26.3	12
	T2	12	0.9983	7.42	57.5	20
	T3	8	0.9997	3.03	13.3	6
	T4	4	0.9930	15.1	29.5	13
	T5	3	0.9916	16.6	26.4	10
	T6	13	0.9984	7.32	38.5	11

Data treatments: T1: normalization; T2: normalization + log; T3: normalization + sqrt; T4: normalization + first derivate (Savinsky Golay); T5: normalization + second derivate (Savinsky Golay); T6: normalization + SNV / Datuen tratamendua: T1: normalizazioa; T2: normalizazioa + erregistroa; T3: normalizazioa + sqrt; T4: normalizazioa + lehen deribatua (Savinsky Golay); T5: normalizazioa + bigarren deribatua (Savinsky Golay); T6: normalizazioa + SNV

¹RMSEC: Root Mean Square Error of Calibi
calculated as: / ¹RMSEC: Erro erdiko kalibr
errore karratua honel kalkulatu:

$$\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - y_{i\text{pred}})^2}{n}}$$

²RMSEP: Root Mean Square Error of
Prediction accluate: / ²RMSEP:
Iragarpenaren errore karratua, honela
kalkulatu:

$$\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - y_{i\text{calib}})^2}{n}}$$

³RPD (%): Relative Prediction Deviation
calculated as: / ³RPD (%): Iragarpen erlatiboaren
desbiderapena, honela kalkulatu:

$$\frac{y_{\text{pred}}}{y_{\text{ered}}} \cdot 100$$

9.3.4 CONCLUSIONS.

Even though wet analyses have been used to quantify the most polluted soil areas, the potential of SEM-EDS to supply multi-elemental chemical compositions (Al, Fe, Co, V, Mn, Pb, Zn, As, Ni and Cr) has been proven after the optimization of instrumental parameters. The presented SEM-EDS method combined with a chemometric data treatment (PLS2 data normalization plus data derivation) showed highly reliable results in terms of both accuracy and precision. Since no-sample preparation procedure is required, it saves on analysis time. Despite the goodness of the PLSR model for a few elements, the different densities in the sample increase the complexity of the quantitative analysis. Thus, future work will focus on the improvement of the PLSR model to avoid possible matrix effect to analyse soil samples without any pre-treatment.

Although the first steps seem promising, there are some obstacles for which a line of inquiry can be opened. Here are some of the most relevant factors to consider:

- Increase the number of certified materials specific of soil matrixes (the used ones were those available in the research group).
- To solve the problem of the high weight of the real samples: with very few real samples the weights established for the calibration set were quickly acquired. So, the real sample pills being thinner, were easy to break.
- To carry out a more thorough study of the

9.2.4 ONDORIOAK.

Metodo hezeak kontzentrazio handietako guneak aztertze erabili badira ere, parametro instrumentalak optimizatu ondoren, SEM-EDSak konposatu elemental kimiko anitzak (Al, Fe, Co, V, Mn, Pb, Zn, As, Ni eta Cr) hornitzeko duen ahalmena egiaztatu da. Aurkeztutako SEM-EDS metodoa datuen tratamendu kimimetroko batekin konbinatzeak (PLS2 datuen normalizazioa gehi datuen deribazioa), emaitza oso fidagarriak erakutsi ditu, bai doitasunari dagokionez, bai zehaztasunari dagokionez. Halaber, laginak prestatzeko prozedurarik behar ez denez, analisirako denbora aurrezten da. PLSR eredua elementu gutxi batzuetarako ona den arren, laginaren dentsitate ezberdinek analisi kuantitatiboaren konplexutasuna areagotzen dute. Horregatik, etorkizuneko lana PLSR-ereduaren hobekuntzan oinarrituko da: lur-laginak matrize-efektu posibleak saihesteko aurretratamendurik egin gabe aztertu.

Lehen urratsek etorkizun handikoak diruditen arren, oztopo batzuk daude, eta etorkizuneko ikerketa-lerro bat ireki daiteke horientzat. Hona hemen kontuan hartu beharreko faktore nagusienetariko batzuk:

- Lurzoru matrizearen berezko material ziurtatuen eskuragarritasun zabalagoa (hemen aurkeztutako emaitzetarako ikerketa taldean zeudenak erabili dira).
- Lagin errealen pisu handiaren ondoriozko arazoa konpontzea: lagin-kopuru erreal gutxirekin kalibrazio-multzorako ezarritako pisuak arin lortzen ziren. Horregatik, benetako laginen pastillak finagoak eta meheagoak izanik, hauskorragoak ziren.
- Pilulen homogeneizazioen azterketa sakonagoa

homogenization of pills (here are two options: to examine the whole pill, or to focus on one part. If the latter is chosen, the critical step is that the surfaces selected for the analysis must be significant.).

egin beharko litzateke (hemen aukera bi daude: pastilla osoaren azterketa egin edo atal batean zentratu. Azken hau aukeratzen bada, pausu kritikoa da aukeratutako analisirako azalera adierazgarriak izatea).

REFERENCES / ERREFERENTZIAK

1. Museo de la Minería del País Vasco. Homepage: <http://www.meatzaldea.eus/>
2. Puch, C. *Atlas de las grandes cavidades españolas*. Ed. Espeleo Club de Gracia, Barcelona, España. 1987, 496 pp.
3. Grandía, F.; Canals, À.; Cardellach, E.; Banks, D.A.; Perona, J. *Econ. Geol.* 2003, 98, 1387-1411.
4. Agencia Vasca de Meteorología (Euskalmet), Gobierno Vasco. *Climatologías mensuales*. Homepage: www.euskalmet.euskadi.eus/s075853x/es/meteorologia
5. Jorda, L. 2011. Blog: <https://speleominas.blogspot.com>
6. Dulanto, D. *Soplados de la Mina Txomin* 2013. Blog: <http://descendedor.blogspot.com.es/>
7. Club Viana. Grupo de espeleología de la Federación Casellano-Manchega. Homepage: www.clubviana.org
8. The Underground Adventure. Publicaciones espeleológicas. Homepage: <http://undergroundadventure.cat>
9. Agencia Estatal de Meteorología. Homepage: www.aemet.es
10. Ministerio de Medio Ambiente (MMA), Gobierno de España. *Elaboración propia a partir de los datos de las estaciones meteorológicas de la Agencia Estatal de Meteorología y los resultados del modelo SIMPA del centro de Estudios y Experimentación de Obras Públicas (CEDEX)*. Homepage: <http://servicios2.marm.es/sia/indicadores>
11. Agencia Estatal de Meteorología (AEMET), Gobierno de España. Homepage: <https://opendata.aemet.es/>
12. Monitoreo Ambiental. Dinámica atmosférica de la zona de estudio III.C. Homepage: <http://www.monitoreoambiental.com>
13. Agencia Vasca de Meteorología (Euskalmet), Gobierno Vasco. *Climatologías mensuales*. Homepage: www.euskalmet.euskadi.eus/s075853x/es/meteorologia
14. Biurrún, I.; García-Mijangos, I, Loidi, J.; Campos, J.A., Herrera, M. Gobierno Vasco. *La vegetación de la Comunidad Autónoma del País Vasco. Leyenda del mapa de series de vegetación a escala 1:50.000*. Ed. UPV/EHU, País Vasco, España., 2011, 197 pp.
15. Rivas Martínez, Salvador. Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación. *Memoria del mapa de series de vegetación de España 1: 400.000*. Ed. ICONA, Madrid, España, 1987, 268 pp.
16. Barrutia, O.; Artetxe, U.; Hernández, A.; García-Plaola, J.I.; Garbizu, C.; Becerril, J.M. *Internat. J. Phytoremed.* 2011, 13, 256-270.
17. ArcGIS Pro, ArcGIS Desktop, ESRI 2015. ArcGIS Desktop: Release 10. Redlands, USA: Environmental Systems Research Institute. Homepage: www.esri.com
18. Boillot, G.; and Malos, J. *Rev. Soc. Geol. Esp.* 1988, 1 (3-4), 295-316.
19. EVE (Ente Vasco de Energía), Gobierno Vasco, *Geología de la Cuenca Vasco-Cantábrica*. Homepage: www.shesa.es/es/geologia.html
20. García-Mondéjar, J.; Agirrezabala, L.M.; Aramburu, A.; Fernandez-Mendiola, P.A.; Gómez-Pérez, I.; López-Horgue M.; and Rosales, I. *Geol. J.* 1996, 31, 13-45.
21. Pujalte, V. *El Complejo Purbeck Weald de Santander: Estratigrafía y Sedimentación*. Ph.D. Thesis. Ed. Euskal Herriko Unibertsitatea, UPV/EHU, España. 1977.
22. Sibuet, J.C.; Srivastava, S.P.; and Spakman, W. *J. Geophys. Res.* 2004, 109, B08104.
23. López-Horgue, M.A. *El Alpiense-Albiense de Karrantza-Lanestosa (Biskaia y Cantabria)*. Ph.D. Thesis. Ed. Euskal Herriko Unibertsitatea, UPV/EHU, España. 2000.
24. Ron, H.; Freud, R.; Garfunkel, Z.; and Nur, A. *J. Geophys. Res.* 1984, 89-B7, 6256-6270.
25. López-Horgue, M.A.; Iriarte, E.; Schröder, S.; Fernández-Mendiola, P.A.; Caline, B.; Corneillie, H.; Frémont, J.; Sudrie, M.; and Zerti, S. *Petrol. Geol.* 2010, 27, 1069-1092.
26. García-Mondéjar, J.; López-Horgue, M.A.; Aramburu, A.; and Fernández-Mendiola, P.A. *Terra Nova.* 2005, 17, 517-525.
27. Herrero, J.M. *Las mineralizaciones de Zn, Pb, F en el sector occidental de Vizcaya: mineralogía, geoquímica y metalogenia*. Ph.D. Thesis. Ed. Euskal Herriko Unibertsitatea, UPV/EHU, España. 1989.
28. Leach, D.L.; Brechstadt, T.; Boni, M.; and Zeeh, S. *Econom. Geol.* 2010, 105(3), 593-625.
29. Velasco, F.; Herrero, J.M.; Yusta, I.; Alonso, J.A.; Seebold, I.; and Leach, D. *Econom. Geol.* 2003, 98(7), 1371-1396.

30. Herrero, J.M.; and Velasco, F. *XII Congreso Español de Sedimentología. Sinopsis*. 1988, 2, 307-318.
31. Velasco, F.; Herrero, J.M., Gil, P.P.; Alvarez, L.; and Yusta, I. *Sediment-hosted Zn-Pb ores. Publication of the Society of Geology*. 10, Springer-Verlag, Berlin. 1994, 246-270.
32. Velasco, F.; Pesquera, A.; and Herrero, J.M. *Mineralium Deposita*. 1996, 31, 84-92.
33. Grandía, F.; Canals, A.; Cardellach, E.; Banks, D.; and Perona, J. *Econom. Geol.* 2003, 98, 1397-1411.
34. Large, D. *Erzmetall*. 2001, 54, 264-276.
35. Meurant, G. *Supergene and surficial ore deposits: textures and fabrics*. Ed. Elsevier Science, Amsterdam, The Netherlands. 2012, 366 pp.
36. Boni, M.; and Mondillo, N. *Ore Geol. Rev.* 2015, 67, 208-233.
37. Bacardit, M.; Camarero, L. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2010, 17, 1606-1621.
38. Lal, R.; Sharma, N. D. *Ind. J. Pure Appl. Phys.* 2002, 40(12), 914-916.
39. Alsmadi, B. M.; Fox, P. *Physicochem. Engin. Aspec.* 2001, 194(1-3), 249-261.
40. Ge, L.; Lai, W.; Lin, Y. *X-Ray Spectrom.* 2005, 34, 28-34.
41. Carrero, J. A. *Contaminacion de metales en suelos afectados por tráfico*. Master Thesis. Ed. Euskal Herriko Unibertsitatea, UPV/EHU, España. 2007.
42. Cappuyns, V.; Swennen, R. *Wat. Air Soil Pollut.* 2008, 191, 95-111.
43. Quevauviller, P. H.; Ebdon, L.; Harrison, R. M.; Wang, Y. *Analyst*. 1998, 123, 971-976.
44. Feret, F. R.; Hamouche, H.; Boissonneault, Y. *Advan.X-ray Analys.* 2003, 46, 381-387.
45. Hewitt, A. D. *Screening for metals by x-ray fluorescence spectrometry using a single calibration standard. Report (CRREL-SR-94-20; Order No. AD-A286425)*. 1994. 16 pp.

GLOSSARY. /

GLOSARIDA.

Table 1 Glossary of minerals. / Taula 1 Mineralen glosarioa.

Mineral name Mineralaren izena	Molecular formula Formula molekularra	Mineral name Mineralaren izena	Molecular formula Formula molekularra
<i>Adamite</i>	Zn ₂ AsO ₄ (OH)	<i>Langite</i>	CuSO ₄ (OH) ₆ ·2H ₂ O
<i>Aikinite</i>	CuPbBiS ₃	<i>Leiteite</i>	ZnAs ₂ O ₄
<i>Anatase</i>	TiO ₂	<i>Lepidochrocite</i>	Fe ³⁺ O(OH)
<i>Anglesite</i>	PbSO ₄	<i>Lepidochrocite</i>	FeO(OH)
<i>Anhydrite</i>	CaSO ₄	<i>Libethenite</i>	Cu ₂ PO ₄ (OH)
<i>Ankerite</i>	CaFe(CO ₃) ₂	<i>Litharge</i>	PbO
<i>Aragonite</i>	CaCO ₃	<i>Maghemite</i>	Fe ₂ O ₃
<i>Arsenopyrite</i>	FeAsS	<i>Magnesite</i>	MgCO ₃
<i>Barite</i>	BaSO ₄	<i>Magnetite</i>	Fe ²⁺ Fe ³⁺ ₂ O ₄
<i>Barytocalcite</i>	BaCa(CO ₃) ₂	<i>Malachite</i>	Cu ₂ CO ₃ (OH) ₂
<i>Blende</i>	ZnS	<i>Marcasite</i>	FeS ₂
<i>Brochantite</i>	Cu ₄ SO ₄ (OH) ₆	<i>Massicot</i>	PbO
<i>Calcite</i>	CaCO ₃	<i>Minium</i>	Pb ²⁺ ₂ Pb ⁴⁺ O ₄
<i>Calderonite</i>	Pb ₂ Fe(VO ₄) ₂ (OH)	<i>Moolooite</i>	Cu ₂ O ₄ ·n(H ₂ O), n<1
<i>cassiterite</i>	SnO ₂	<i>Olivenite</i>	Cu ₂ AsO ₄ (OH)
<i>Cerussite</i>	PbCO ₃	<i>Otavite</i>	CdCO ₃
<i>Chalcopyrite</i>	CuFeS ₂	<i>Phosgenite</i>	Pb ₂ CO ₃ Cl ₂
<i>Chalcostibite</i>	CuSbS ₂	<i>Plattnerite</i>	PbO ₂
<i>Charcoal*</i>	C	<i>Plattnerite</i>	PbO ₂
<i>Cosalite</i>	Pb ₂ Bi ₂ S ₅	<i>Pyrite</i>	FeS ₂
<i>Covellite</i>	CuS	<i>Pyromorphite</i>	Pb ₅ (PO ₄) ₃ Cl
<i>Cristobalite</i>	SiO ₂	<i>Quartz</i>	SiO ₂
<i>Cuprite</i>	Cu ₂ O	<i>Rhodochrosite</i>	MnCO ₃
<i>Delafossite</i>	CuFeO ₂	<i>Rhodochrosite</i>	MnCO ₃
<i>Descloizite</i>	PbZn(VO ₄)(OH)	<i>Rosasite</i>	(Cu,Zn) ₂ CO ₃ (OH) ₂
<i>Dolomite</i>	CaMg(CO ₃) ₂	<i>Rutile</i>	TiO ₂
<i>Dundasite</i>	PbAl ₂ (CO ₃) ₂ (OH) ₄ ·H ₂ O	<i>Sarcopsidite</i>	Fe ₂ (PO ₄) ₂
<i>Eskolaite</i>	Cr ₂ O ₃	<i>Siderite</i>	FeCO ₃
<i>Fluorapatite</i>	Ca ₅ (PO ₄) ₃ F	<i>Smithsonite</i>	ZnCO ₃
<i>Fluorite</i>	CaF ₂	<i>Solid bitumen</i>	C
<i>Galena</i>	PbS	<i>Sphalerite</i>	ZnS
<i>Gaspeite</i>	NiCO ₃	<i>Spinel</i>	MgAl ₂ O ₄
<i>Glushinskite</i>	MgC ₂ O ₄ ·2H ₂ O	<i>Tenorite</i>	CuO
<i>Goethite</i>	αFeO(OH)	<i>Tinticite</i>	Fe _{5.3} (PO ₄) ₄ (OH) ₄ ·7H ₂ O
<i>Graphite</i>	C	<i>Tsumebite</i>	Pb ₂ Cu(PO ₄)(SO ₄)(OH)
<i>Greenockite</i>	CdS	<i>Umangite</i>	Cu ₃ Se ₂
<i>Gunningite</i>	ZnSO ₄ ·H ₂ O	<i>Vanadinite</i>	Pb ₅ (VO ₄) ₃ Cl
<i>Gypsum</i>	CaSO ₄ ·2H ₂ O	<i>Versiliaite</i>	(Fe ²⁺ , Fe ³⁺ , Zn) ₈ (Sb, Fe, As) ₁₆ O ₃₂ S _{1.3}
<i>Heliophyllite</i>	Pb ₆ As ₂ O ₇ Cl ₄	<i>Villamaninite*</i>	CuS
<i>Hematite</i>	Fe ₂ O ₃	<i>Weddellite</i>	CaC ₂ O ₄ ·2H ₂ O
<i>Hemimorphite</i>	Zn ₄ Si ₂ O ₇ (OH) ₂ ·H ₂ O	<i>Whewellite</i>	CaC ₂ O ₄ ·H ₂ O
<i>Humboldtine</i>	FeC ₂ O ₄ ·2H ₂ O	<i>Wittichenite</i>	Cu ₃ BiS ₃
<i>Hydrocerussite</i>	Pb ₃ (CO ₃) ₂ (OH) ₂	<i>Wolfeite</i>	Fe ₂ (PO ₄)(OH)
<i>Hydrozincite</i>	Zn ₅ (CO ₃) ₂ (OH) ₆	<i>Zincite</i>	ZnO
<i>Hydrozincite</i>	Zn ₅ (CO ₃) ₂ (OH) ₆	<i>Zinkenite</i>	Pb ₉ Sb ₂₂ S ₄₂
<i>Ilesite</i>	MnSO ₄ ·4H ₂ O	<i>Zwieselite</i>	FeMnPO ₄ F
<i>Kutnohorite</i>	CaMn(CO ₃) ₂		

