



El llixiviáu d'arsénicu nes escombreres de les mines de mercuriu en Llena

Por **Ángeles Fernández González**

Caderalga de Cristalografía y Mineraloxía

Departamentu de Xeoloxía

Universidá d'Uviéu

Begoña Fernández Pérez

Profesora Titular

Departamentu Ciencia de los Materiales ya Inxeniería Metalúrxica

Universidá d'Uviéu

Antonio Marqués Sierra

Doctor pola Universidá d'Uviéu

Llaboratoriu d'Utilización In Situ de Recursos (ISRULAB)

Institutu de Ciencies y Teunoloxíes Espaciales (ICTEA)

Noemí Guallar Machín

Graduada en Xeoloxía y Máster en Recursos Xeolóxicos

ya Inxeniería Xeolóxica pola Universidá d'Uviéu



Instalaciones de La Soterraña enantes y nel procesu de restauración del terrén d'anguaño

Por bien de siglos la minería foi un sector clave de la economía y una seña d'identidá d'Asturies. La trascendencia qu'algamaron les mines de carbón na segunda metá del sieglu XX, que convirtieron al territoriu na mayor área minera d'España, nun pue escurecer la importancia que tamién tuvo equí la minería de recursos metálicos. Magar que na actualidá, a esceición del oru, estes esplotaciones tean inactivas esperando por condiciones más favorables, na rexón hubo mines de materiales estremaos: manganesu, fierro, cobre, plomu, cinc, cobaltu, níquel, wolframiu, estañu, molibdenu, antimoniu, arsénicu y, sobre manera, mercuriu. Asturias¹ foi'l segundu productor d'España de mercuriu, depués d'Almadén, y llegó a producir el 5 % del mercuriu a nivel mundial a finales de los años 60 del sieglu pasáu. Sicasí, el preciu d'esti metal cayó tanto que toles esplotaciones foron zarrando adules y, la última mina, La Soterraña, cesó la so actividá en 1974.

Asturies foi'l segundu productor d'España de mercuriu y llegó a producir el 5 % a nivel mundial a finales de los años 60 del sieglu pasáu.

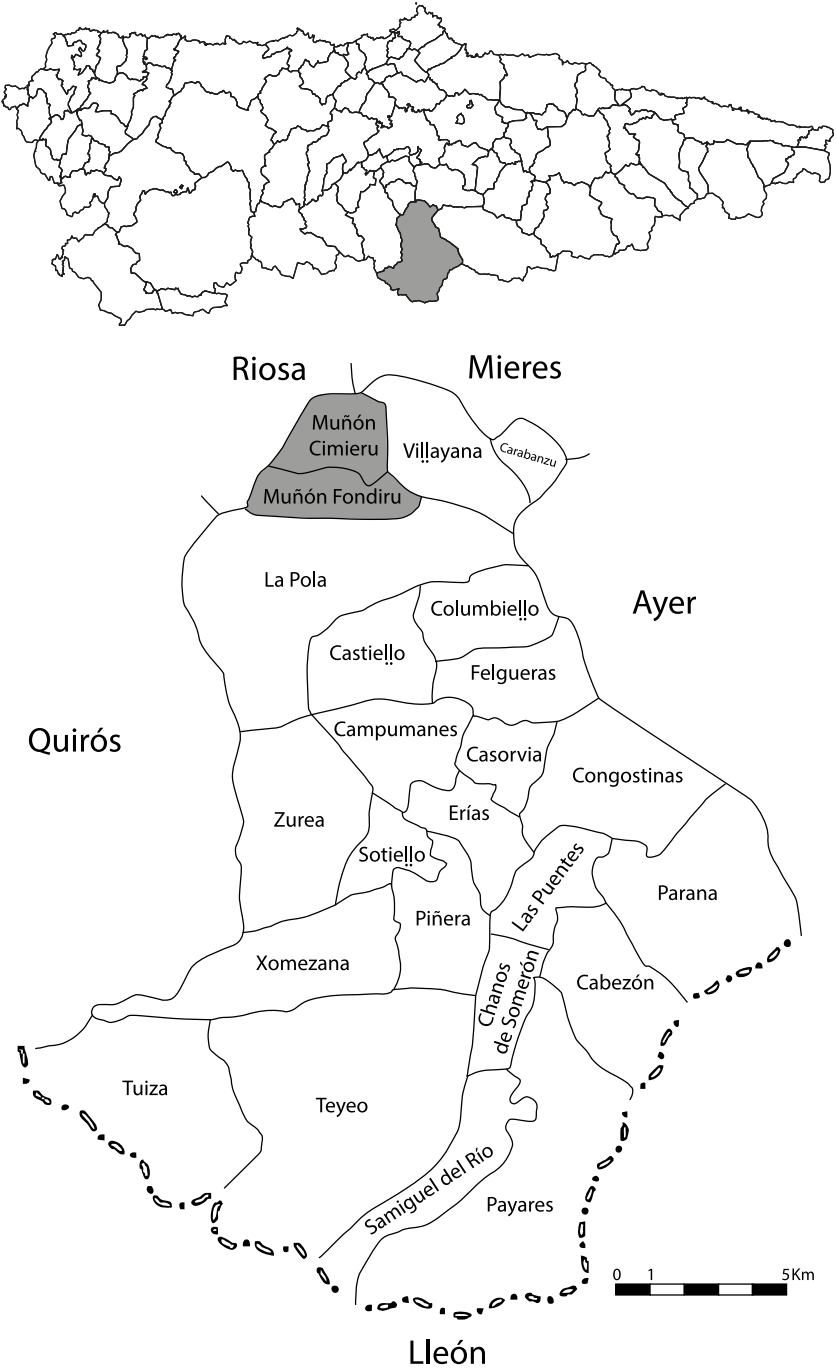
Como consecuencia d'esta intensa actividá minera del pasáu, los restos de los llabores antiguos, como bocamines, escombreres, piles d'atropu o instalaciones abandonaes, son mui abundantes na rexón. No que cinca a les esplotaciones de mercuriu antigües, la mayoría entren na categoría de «mines güérfanes», ye dicir, anque potencialmente puen tener un gran impautu ambiental, inclusive dañar la salú o la

1. Nota editorial: más información sobre la minería metálica n'Asturies en *Ciencias* 14, pp. 38-61.

seguridá de les persones, nun existen responsables con capacidá bastante como pa llevar alantre un remediu. De fechu, dalgunos d'elles como La Peña y El Tarronal (dambes en Mieres), o La Soterraña (en Llena) tán reconocíos como una fonte importante de contaminación llocal. La mina de La Soterraña ye un focu de preocupación pa l'Alministración y pa la comunidá científica asturiana, polo que yá se tienen desarrollao delles actuaciones na so escombrera y el restu d'instalaciones abandonaes. Nel momentu de redaición del presente artículu hai un proyeutu activu del programa LIFE (SUBproducts4LIFE-16-481), financiáu pola Comisión Europea qu'actúa de manera intensiva nesti espaciu.

La Tesis Doctoral de Luque-Cabal (1985), que sigue siendo un trabayu de referencia sobre los xacimientos de mercuriu asturianos, propón la so clasificación en cuatro distritos: Somiedu, Cuenca Carbonífera Central, Beleñu-Ribeseya y Picos d'Europa. Esti trabayu céntrase en tres mineralizaciones del distritu de la Cuenca Carbonífera Central, mui averaes a la llocalidá de La Pola (Llena) que foron oxetu de desarrollu mineru nel valle de Muñón: La Soterraña, Brañallamosa y La Maramuniz. En toles tres, como casi na totalidá de les mineralizaciones de mercuriu d'Asturies, existe una intensa anomalía xeoquímica n'arsénicu, que nel so momentu tamién s'esplotó como subproductu, dexando una contaminación fuerte d'esti peligrosu metal pesao nes escombreres (Marqués, 2020), y que preocupa sobre manera pola condición de güérfanes de les mines.

L'oxetivu principal de la investigación que s'espón equí ye'l de conocer l'estáu de les escombreres de les tres mines citaes como posible fonte de contaminación por arsénicu del agua natural nel momentu anterior a l'actuación so-



ARRIBA

Figura 1. Allugamientu de les parroquies de Muñón Cimiru y Muñón Fondiru, nel conceyu de Llena, nes que s'atopen les escombreres de la mina oxetu d'estudiu.

bre La Soterraña del proyeutu SUBproducts-4LIFE-16-481. Les conclusiones estrayíes puen orientar les actividaes futures y evaluar si l'efectu de les que se tán desarrollando ta siendo positivu pa la descontaminación por arsénicu que sufre'l valle.

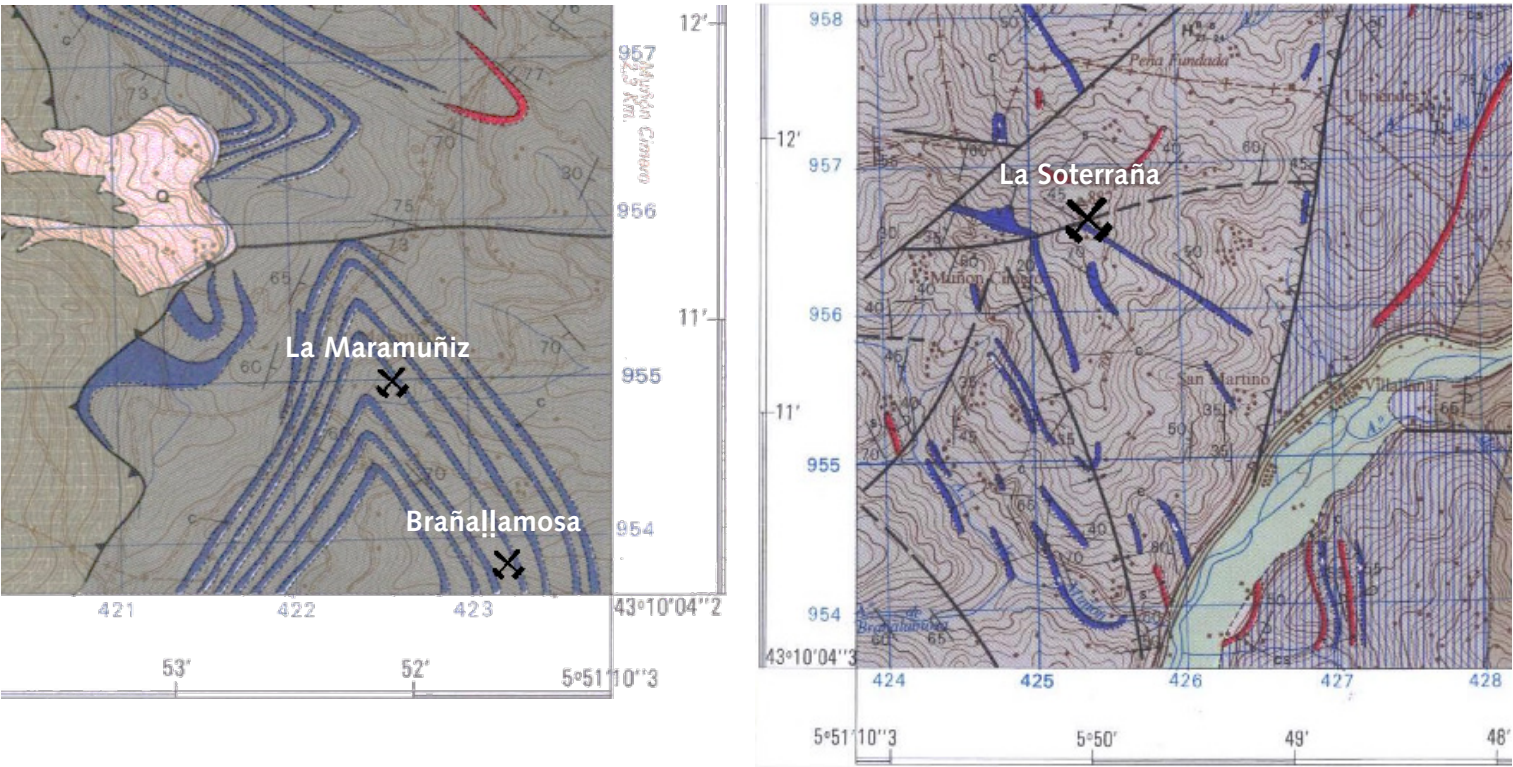
Pa trabayar nesti oxetivu, analizáronse, nel periodu anterior al entamu de les actuaciones d'igua, l'agua llixiviáu de mou natural de les escombreres de les mines seleicionaes, poniendo especial atención al conteníu n'arsénicu. Amás, la investigación inclúi una comparanza colos datos históricos disponibles y una correlación colos datos de precipitación meteórica llocal.

ALLUGAMIENTU Y CONTESTU XEOLÓXICU

Les tres mines antigües oxetu d'estudiu atópense nel valle del regueru Muñón, nel conceyu de Llena (Principáu d'Asturies): la de Brañallamosa na parroquia de Muñón Fondiru y les de La Soterraña y La Maramuniz na de Muñón Cimiru. La Figura 1 presenta un mapa col allugamientu de dos parroquies nel conceyu Llena.

Brañallamosa: averada a l'aldea del mesmu nome. Éntrase per una pista embreada que percuere'l marxe izquierdu del regueru que tamién recibe'l mesmu nome de Brañallamosa. El llabor mineru desarrollóse en dambos márxe- nes, en cotes próximes y superiores a les del propiu regueru. El pozu vertical tovía ye visible nel campu y les galeríes que siguen abiertes ensin nenguna proteición, y peles que se pue circular con precaución. Nel so interior quedaron abandonaes tolves, vagonetes y canalizaciones. Tres del zarru de la mina, estendiéronse dalgunos de les escombreres pa rellenar finques de pastu o iguar caminos cercanos, polo qu'anguaño casi nun son a percibise nel campu. Enriba d'otres

En Brañallamosa, tres del zarru de la mina, estendiéronse dalgunes de les escombreres pa rellenar finques de pastu o iguar caminos cercanos, polo qu'anguaño casi nun son a percibise nel campu (namái que ye visible'l pozu vertical) pero, en La Maramuniz, les señes d'actividá minera malpenes se noten. La Soterraña foi, con diferencia, el xacimientu principal: víense abondosos restos d'instalaciones y una escombrera impresionante. Los llixiviaos d'esa escombrera corrien de continuo pela cuneta de l'AS-231, y dellos materiales espardiéronse pela parroquia y aprovecharónse tamién de base na construcción de l'autopista AP-66 nos pasaos años ochenta.



ARRIBA

Figura 2. Mapes xeolóxicos col allugamientu de les mines. El primer mapa ta incluyíu na fueya de PROAZA [52] y el segundu na de MIERES [53], dambos de la serie 2 de la cartografía MAGNA (Mapa Xeolóxicu Nacional del Institutu Xeolóxicu y Mineru d'España).

medró un fayéu, pero tovía ye posible reconeceles xunto al calce del regueru. Mientres que la esplotación tuvo activa, vertíase nel mesmu regueru pa que los materiales arrastraren na época de les llenes.

La Maramuniz: ta allugada aproximadamente a un quilómetru al oeste del pueblu que-y da nome, nel paraxe conocíu como El Mirión. Anguaño, éntrase pel camín AS PR-80 al que se llega pela carretera AS-231, unos 200 metros enantes de llegar al colláu d'El Cordal dende La Pola. Na zona atópense dellos puntos de llabor mineru pequeños y vieyos. Les galeríes, que tovía se reconocen, cegáronse na so mayor parte pa quitase de problemes col ganáu. Dellos otros signos d'actividá minera como los sucos y calicates, malpenes son a percibise nel paisaxe, magar que sí se conserven restos d'instalaciones vieyes xunto a la escombrera principal, d'unos 3.500 m², bien reconocible nel campu por nun tar cuasi recubierta de vexetación. Bordiándola pela so cota menor, recueye los llixiviaos un regueru pequeñu que vierte l'agua al regueru próximu de La Barraca.

La Soterraña: ye, con diferencia, el xacimientu principal. Más o menos a unos 500 metros del pueblu de Muñón Cimiru, na lladera suroeste del monte Las Campusas. Xusto a la vera de la carretera AS-231. Atópense abondantes restos de les instalaciones y una escombrera impresionante. Foi la esplotación más importante de mercuriu de la zona, tanto pol volume de material estrayíu, como pol estensu periodu d'esplotación. La escombrera ye mui voluminosa y perfeutamente reconocible nel campu y nes imáxenes satelitales. Llendándola pela so parte occidental, circula un cursu d'agua pequeñu que va dar n'El Re-

gueru de Muñón unos 500 metros agua abaxo. Los llixiviaos de la escombrera cuerren de continuo xunto col agua d'una canalización pela cuneta de la carretera y acaben vertiéndose direutamente nesti pequeñu regueru. Sicasí, magar del peligrosu ambiental evidente, nos primeros años depués del cese de la esplotación movilizaron la escombrera parcialmente ensin control, faciendo que parte de los sos materiales tean esparíos per diferentes puntos, ensin determinar, de la parroquia. Amás, tamién s'aprovechó como material de base na construcción de l'Autopista'l Güerna (AP-66) nos años ochenta del sieglu XX.

La Figura 2 presenta mapes xeolóxicos col allugamientu de les tres mines oxetu d'estudiu.

Los xacimientos de mercuriu asturianos de la Cuenca Carbonífera Central asóciense davezu a falles direición NNE-SSO (como la falla de Payares d'alcuertu cola denominación d'Alonso *et al.*, 2009), que son frecuentes na zona más occidental d'esti sector. Tamién se destacó (Gutiérrez-Claverol & Luque-Cabal, 2010) la relevancia que pue tener otru sistema de falles de direición predominante E-W, como la falla de L'Aramu, puesto qu'en munches ocasiones los xacimientos d'esti sector llocalícense na confluencia de los dos sistemes. Tienese considerao qu'estos son de calter epitermal tardihercínicu (Luque *et al.*, 1989). Sicasí, la determinación de les edaes de dalgunos xacimientos de la Cordelera Cantábrica ta anguaño en revisión, y dalgunos xacimientos que se dataron tradicionalmente como tardihercínics, gracies a métodos radiométricos, afítense agora como xurásico-cretácicos (Granado *et al.*, 2023), polo que la datación de les mineralizaciones ye entá una llinia d'investigación abierta.

Los materiales nos que s'atopa la mineralización son carboníferos, del Grupu Lena, que ta

constituyíu por secuencies d'arenisques y dalgunes lutites con niveles carbonataos ente los que tamién hai dalgún nivel de carbón. Precisamente, los niveles carbonataos tán venceyaos de manera especial a la xénesis de los minerales de mena, sobre manera cinabriu, aunque tamién se citen piritita, calcopiritita, marcasita y rexalgar (Luque-Cabal, 1985).

METODOLOXÍA

P'algar el l'oxetivu propuestu fixo falta desenvolver una metodoloxía variada, qu'inclúi la esploración en campu y al traviés d'imáxenes satelitales, el muestréu de llixiviáu, l'análisis químicu del agua recoyíu, la modelización xeoquímica del agua y el tratamientu de los datos al rodiu de les condiciones meteorolóxiques que puen influyir nel patrón del llixiviáu.

Cartografía y xeorreferencia de les escombreres al traviés del GIS (Geographic Information System)

Contar con una cartografía xeorreferenciada de les escombreres ye fundamental pa la seleición de puntos afayadizos de muestréu. Marcar llendes y cartografíales al traviés de les observaciones de campu resulta cenciello nos casos de La Maramuniz y La Soterraña, al ser clara la esposición de los materiales y les evidencies de les formes nel relieve. Pela contra, nel casu de Brañallamosa, la cobertoria vexetal dificulta, cuando nun lo torga dafechu, atopar les llendes ente la escombrera y el suelu forestal.

Pa los tres allugamientos, a partir de la cartografía aportada pola tesis doctoral de Luque-Cabal (1985), que nos informa sobre la situación de les escombreres en tiempos próximos al zarru de les mines y teniendo en cuenta los cambeos importantes que, sobre too en La Soterraña su-

frieron dende entós, sacóse alantre la xeorreferenciación y dixitalización del mapa de les tres escombreres sobre'l mapa xeolóxicu y la imaxe satelital. Pa esta xera usóse'l programa QGis, versión 3.28.5 y contóse coles Ortofotos del Plan Nacional d'Ortofotografía Aérea (PNOA) más actuales, del vuelu del añu 2020 (Institutu Xeográficu Nacional, 2020), correspondientes a les zones d'estudiu (fueyes 52, 53, 57, 58). Estos productos cuenten con una resolución de 25 cm (25 x 25 cm² per píxel).

Seleición de puntos de muestréu y toma de muestres

Ún de los trabayos más importantes d'esta investigación foi la recoyida de muestres del agua resultante del llixiviáu de les escombreres. Estos muestreos reduxéronse al periodu de tiempu ente avientu y abril, na estación de más agua previa al entamu de les actuaciones sobre la escombrera del proyeutu, por ser el momentu del añu nel que s'espera una llixiviación más activa.

Seleicionáronse dos puntos pal muestréu en cada escombrera. En toos ellos miróse de contar con ún permanente que xurdiera de la escombrera o que recoyera direutamente agua de llixiviáu. Les coordenaes de cada puntu de muestréu apúrrense nes imáxenes de la Figura 3.

En Brañallamosa, el primer puntu nuna corriente que brota de la propia escombrera, a la mesma cota d'El Regueru de Muñón, y el segundu nun filu d'agua que percuere la lladera, pel sucu rellacionáu cola esplotación, dalgunos metros perriba y otros perbaxo de la superficie.

El primer puntu de recoyida en La Maramuniz ta a la vera d'una casetina auxiliar de les instalaciones mineres antigües, anguaño en desusu, axacente a una cuadra activa en branu, d'un bebederu de ganáu. El segundu allúgase

na parte baxa de la escombrera de la que sale direutamente un filu pequeñu d'agua constante, pero menos a lo llargo'l tiempu de los muestreos.

Na escombrera de La Soterraña recoyéronse les muestres nel puntu onde l'agua del llixiviáu que circula pela llende inferior de la mesma vierte al regueru pequeñu que la llena pela so parte occidental. Los muestreos fixéronse en dambos cursos, xusto enantes de la confluencia.

Pa la recoyida y conservación de les muestres hasta'l so análisis, siguióse un protocolu estandarizáu que garantiza l'ausencia de contaminación y la estabilidá de la muestra. El protocolu establez la necesidá del fluxu d'agua constante nel puntu de recoyida, l'usu de guantes, l'almacenamientu en recipientes inertes descontaminaos y con zarros seguros, nun tocar nenguna superficie como'l llechu del calce que puea enturbiar l'agua, la midida instantánea del pH, l'amiestu de dos gotes d'ácidu nítrico en cada muestra pa evitar posibles precipitaciones y la conservación en menos de 6 hores dende la recoyida nuna nevera de llaboratoriu a 8° C hasta'l momentu del análisis.

Les muestres recoyéronse cada 10±2 díes, ente los meses d'avientu de 2022 y abril de 2023, enantes del entamu de la movilización de tierres na escombrera de La Soterraña.



DERECHA
Figura 3. Allugamientu de los puntos de muestréu en Brañallamosa (enriba), La Maramuniz (en mediu) y La Soterraña (embaxo) sobre la foto satélite de Google Earth®. Las sigles amuesen l'etiquetáu emplegáu en cada puntu.

Análisis químicu de les muestres

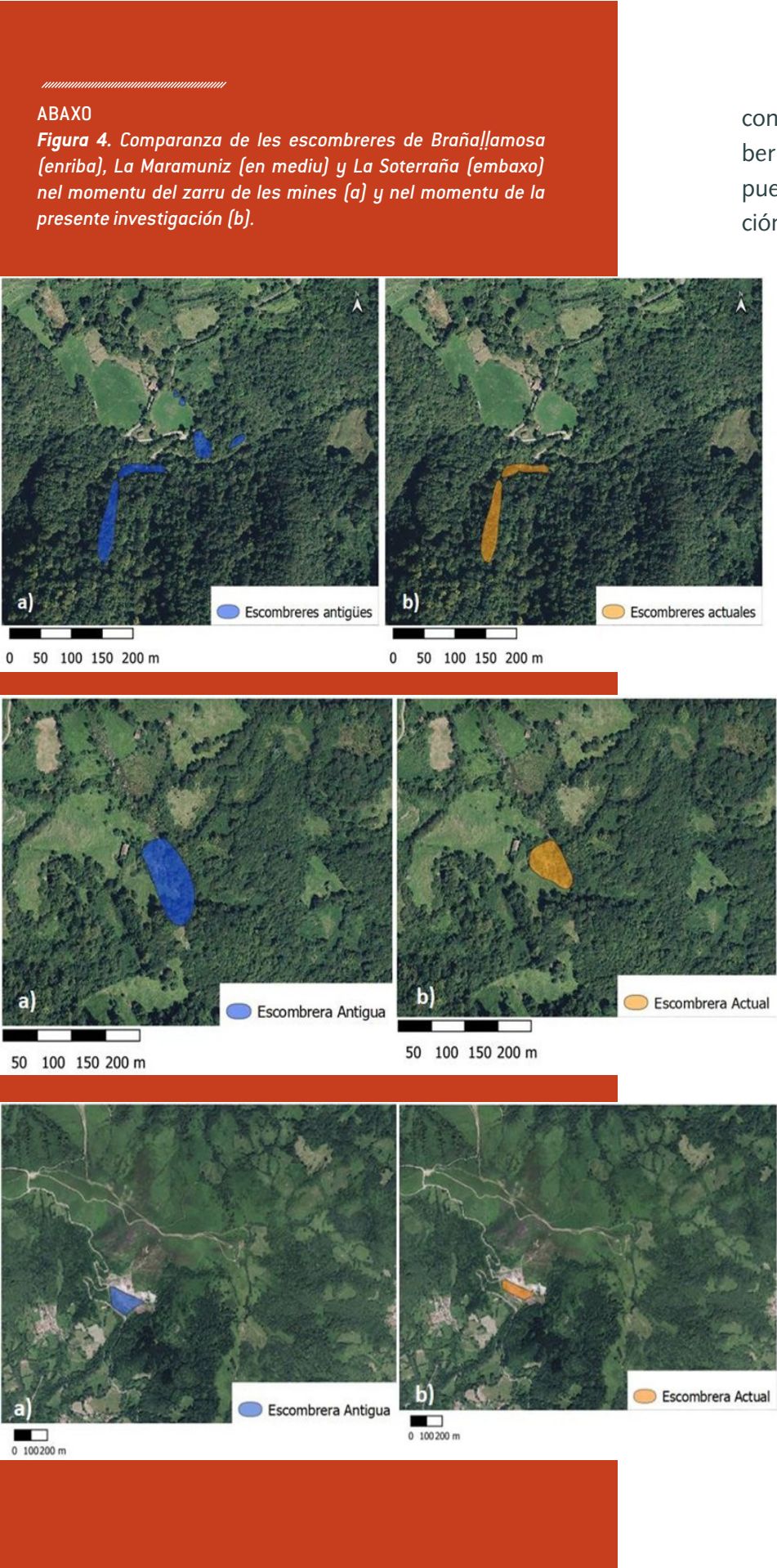
Los análisis del agua recoyó nel campu rea-lizáronse nos Servicios Científico-Téunicos de la Universidá d'Uviéu. Determinóse la concen-tración d'arsénicu en toles muestres al traviés d'Espectrometría de Mases con Plasma Acopláu Inductivamente (ICP-MS). Amás, y a la vista de los resultaos, en dos muestres representativas —una de La Soterraña y otra de La Maramuniz— sacóse alantre un análisis completu de la concentración de B, Na, Mg, Al, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Sr, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Ba, Hg, Tl, Pb y U, tamién al traviés d'ICP-MS, y de la concentración de los aniones: F⁻, Cl⁻ y SO₄²⁻ al traviés de cromatografía iónica. Les dos muestres seleicionaes pal análisis quími-cu completu foron les que teníen una concen-tración total d'As más asemeyada a la media de toles muestres del mesmu puntu de muestréu.

Per otra parte, hai que señalar que'l mesmu día de la so recoyida (y enantes de la so refrixeración), midióse'l pH de cada muestra con un pH-metru, correutamente calibráu en cada se-sión con patrones de pH 4.01 y 7.00.

Modelización xeoquímica del agua

Desarrollóse una modelización xeoquímica del agua de les dos muestres pa les que se fixeron análisis químicos complexos. Pa ello, utilizóse'l programa PHREEQC Interactive 3.7.3 (Parkust & Apelo, 2013), del USGS, Serviciu Xeolóxicu de los Estaos Xuníos.

Na modelización utilizóse la base de datos *llnl.dat* (Lawrence Livermore National Labora-tory, e.f.), qu'inclúi un conxuntu completu de datos termodinámicos recopilaos pol Lawrence Livermore National Laboratory y ye considerada una base de datos mui afayadiza pa la modeliza-ción d'agua de la mina.



Los resultaos d'esta modelización permiten conocer la distribución d'especies nel agua y sa-ber si existen fases que puean precipitar. Amás pue especulase sobre la base de la modeliza-ción, en rrellación cola posibilidá de precipitación de fases que contienen arsénicu nel ambiente de la propia escombrera.

Cálculos d'agua de caltriamientu meteorolóxicu

Pal discutiniu de los datos de concen-tración d'arsénicu nos lixivios, resul-ta importante conocer la cantidá del agua de lluvia que caltria na escom-brera. Los cálculos de los parámetros meteorolóxicos rrellacionaos con esti agua de lluvia eficaz a partir de los datos de pluviometría y temperatura estrayéronse de l'aplicación TRASE-RO 2.0, desarrollada pola Diputación d'Alicante.

Los datos de partida refiérense a la estación meteorolóxica más próxi-ma a la zona d'estudiu que ye la de Ronzón (L'lina) y tán disponibles na base de datos de l'Axencia Estatal de Meteoroloxía d'España (AEMET, e.f.). A partir de los datos de precipitación y temperatura, el programa calcula y representa parámetros de datos como la evapotranspiración potencial y real, asina como la «lluvia útil», que ye la fracción que terminaría por caltriar na escombrera. Los fundamentos y el de-sarrollu del métodu puen consultase nel manual de l'aplicación (Diputación d'Alacant, 2005) y nes referencies qu'inclúi (Tabla 4).

RESULTAOS Y DISCUSIÓN

Cartografía de les escombreres na actualidá

Dende l'abandonu de les actividaes mineres hasta anguaño, les escombreres nes que se re-coyeron los llixivios sufrieron cambeos que nun quedaron rexistraos na cartografía sistemáti-camente. La situación actual y la evolución de caúna d'elles son mui estremaes. L'aplicación de la metodoloxía descrita nel apartáu anterior permite presentar la comparanza que s'amuesa na Figura 4.

En Brañallamosa, la escombrera nel marxe izquierdu del regueru ta desmantelada y los sos materiales esparíos per praos y caminos de la contorna. Pela cueta, na del marxe derechu, los materiales nun se movilizaron y, magar que re-conocer les llendes seya difícil pola abundante vexetación de la viesca, pue afirmase que dende l'abandonu de la mina nun sufrió cambeos sig-nificativos na so estensión nin nes sos llendes.

En La Maramuniz esparióse una parte im-portante de los materiales pa rellenar sucos abon-dantes y escavaciones pequeñes rrellacionaes co-los llabores, que, probablemente pol usu como pastizal que se da anguaño, resultaben molestes. Asina, el tamañu de les escombreres mermó de manera sustancial, anque tovía se reconocen bien nel campu pola topografía y pola falta llamativa de vexetación qu'asoleya los materiales.

En La Soterraña, la escombrera sufrió cam-beos drásticos. A lo primero del abandonu, amás del usu que dieron los vecinos de la zona, como s'indicó más arriba, movilizóse una parte impor-tante del volume de los materiales pa rellenar la sub-base de l'Autopista'l Güerna AP-66. Nel momentu nel que se desarrolló esta investiga-ción, la morfoloxía de la escombrera presentaba una pareta artificial importante y una esplanada

na so cota más baxa —la más próxima a la carretera— na que s'asentaben los materiales movi-lizaos.

Análisis químicos

El conteníu n'arsénicu nes muestras procedentes del agua de les escombreres nos diferen-tes allugamientos amuéscase na Tabla 1. Nun s'atopó arsénicu en nenguna de les muestras re-coyíes en Brañañamosa.

Como pue observase, el conteníu d'arsénicu nos dos puntos seleicionaos pa La Sote-rraña ta dellos órdenes de mag-nitú perriba de lo que se pue tolerar nel agua pal consumu humanu (non superior a 10 ppb na normativa española del Real Decretu 3/2023 y nes re-comendaciones de la OMS), o, inclusive, pa usos como'l riego (non perriba de 25 ppb d'alcuerdu col Real Decretu 60/2011). Apréciase que la concentración ye dalgo mayor nel agua de la conducción artificial, polo que, a partir del puntu de muestréu, el regueru de Muñón baxa tovía más contamináu.

Nel casu de La Maramuniz, aunque les concen-traciones son muncho menores que nel casu an-terior, tamién se superen llixeramente les llendes pal consumu humanu nel agua que llega al bebe-deru y, inclusive, bastante más nel agua recoyó na parte baxa de la escombrera, que nun cumple los estándares mínimos nin siquiera pal riego.

En dambos casos apréciase una variación sig-nificativa de les concentraciones nos diferentes

	Concentración d'As (ppb) (LQ=2ppb)			
	La Maramuniz		La Soterraña	
Recoyida	Bebederu	Escombrera	Regueru	Cuneta
29/11/2022	14.93	126.77	35322.35	41532.55
10/12/2022	15.44	95.07	36634.21	34116.58
20/12/2022	16.78	93.17	34625.11	33250.48
02/01/2023	16.83	95.04	35250.36	32928.79
11/01/2023	13.07	86.71	31667.58	29985.45
20/01/2023	12.4	84.14	29514.29	29754.02
31/01/2023	15.26	85.21	31725.43	32260.17
09/02/2023	17.36	86.02	39533.81	34599.84
18/02/2023	13.58	86.71	43552.76	40837.89
02/03/2023	16.16	92.94	36237.60	32906.1
11/03/2023	11.57	116.63	39472.46	36680.75
20/03/2023	14.51	98.67	40260.21	42168.88
31/03/2023	16.25	90.57	41685.37	49421.26
20/04/2023	15.32	104.44	40266.83	43360.43
27/04/2023	18.17	107.12	40534.92	43518.9

puntos del muestréu, aunque se mueven siempre dientro del mesmu orde de magnitú, ensin que se vieren gradientes importantes o valores que, dientro de la serie de datos, puean considerase anómalos.

Anque esti estudiu ta centráu nel arsénicu, nes dos amueses representativas, seleicionaes colos criterios desplicaos na seición de metodo-loxía, sacóse alantre un análisis químicu com-pletu qu'ufierta los resultaos que s'amuesen na Tabla 2.

Tanto los datos de conteníu n'arsénicu como los del restu d'elementos son coherentes colos que figuren nos rexistros históricos del sigui-mientu que se realizaron en La Soterraña y ta-mién colos pocos disponibles qu'hai pa La Ma-ramuniz y Brañañamosa (Marqués, 2020).

IZQUIERDA

Tabla 1. Concentración d'As nos llixiviaos de les escombreres de les mines abandonaes de La Maramuniz y La Soterraña.

Elementos ppb	La Maramuniz	La Soterraña	LQ (ppb)
B	-	56,81	20
Na	2917,14	21904,54	200
Mg	19460,57	27234,02	200
Al	-	-	20
K	3538,80	14896,46	200
Ca	59203,48	235837,12	200
Ti	-	-	2
V	-	11,91	2
Cr	-	-	2
Mn	-	-	2
Fe	-	-	2
Co	-	-	2
Ni	-	-	2
Cu	-	-	2
Zn	-	-	2
As	93,17	36634,21	2
Se	-	3,67	2
Sr	388,72	3247,53	2
Mo	-	8,97	2
Ag	-	-	2
Cd	-	-	2
Sn	-	-	2
Sb	-	59,88	2
Ba	27,02	28,51	2
Hg	-	0,56	0,2
Tl	-	-	2
Pb	-	-	2
U	0,55	0,82	0,2
ppm			
F-	0,14	0,68	0,02
Cl-	634	12,33	0,2
SO4-2	48,42	616,47	0,2
NO-3	552	2,804	0,2

DERECHA

Tabla 2. Composición de les muestras representativas de los llixiviaos de les escombreres estudiaes en La Maramuniz y La Soterraña.

Modelización con PHREEQC

La complexidá del agua que se muestrea y un importante número d'especies y fases que puen formase colos elementos anali-zaos, ufierta una modelización xeoquími-ca complicada.

De les posibles fases que podríen for-mase nos sistemes modelizaos, la mo-delización namás prediz que podríen precipitar mercuriu nativu (Hg), barita (BaSO₄), tiemannita (Sb(OH)₃) y un óxi-du d'antimoniu (Sb₂O₄). Los índices de saturación pa caúna d'elles amuéscense na Tabla 3. Na mesma tabla recuéyense los índices de saturación pa les fases que con-tienen arsénicu.

Asina, d'alcuerdu cola modelización, toles especies d'As, un total d'once en La Soterraña y dos en La Maramuniz, tán disueltas y, polo tanto, la so movilidad nel mediu rural ye mui alta, cola peligrosidá qu'esti elementu biollimitante supón nel mediu natural.

Les fases sólides d'arsénicu que po-dríen suponer la so eliminación del agua namás van apaecer en periodos enforma secos. En tal casu, por mor de la so alta soludibilidá, estes fases puen considera-se como efímeres nes escombreres y con cualquier episodiu de lluvia volveríen al sistema acuosu.

Fases	Índiz de Saturación	
	La Maramuniz	La Soterraña
Barita	-	0,52
Hg (nativo)	-	4,9
Sb(OH) ₃	-	0,79
Sb ₂ O ₄	-	6,4
Tiemannita	-	4,4
Arsenolita (As ₂ O ₃)	-96,76	-22,66
As	-70,09	-33,04
As ₂ O ₅	-98,87	-24,77
As ₄ O ₆ (cubi)	-193,39	-45,17
As ₄ O ₆ (mono)	-193,16	-44,95

«Lluvia útil» nel periodu de muestréu

A partir de los datos rexistraos pola Axencia Estatal de Meteoroloxía (AEMET) pa la zona d'estudiu del periodu tratáu, el programa TRASERO ofreció los resultaos d'agua de «lluvia útil»; ye dicir, la que caltria na escombrera y que ye quien a producir llixiviaos. Estos valores son los que se recueyen na tabla 4.

DISCUTINIU XENERAL

A la lluz de los datos presentaos nel apartáu anterior pue dicise que les escombreres de les mines de BrañaIlamosa, La Maramuniz y La Soterraña representen tres casos bien distintos d'aporte d'arsénicu al agua natural. D'elles, la que presenta una situación más preocupante ye La Soterraña. Los datos del presente estudiu son coherentes colos rexistros históricos y colos qu'aporten dellos proyeutos d'investigación que se desarrollaron y siguen en desarrollu pa intentar iguar la situación. Atendiendo namás al conteníu n'arsénicu, l'agua que circula al rodiu de la escombrera y que recueye los sos llixiviaos

Día	LLU (mm)	Día	LLU (mm)	Día	LLU	Día	LLU (mm)
20/11/2022	0	30/12/2022	0	08/02/2023	0	20/03/2023	0
21/11/2022	0	31/12/2022	0	09/02/2023	0	21/03/2023	0
22/11/2022	1,26	01/01/2023	0	10/02/2023	0	22/03/2023	0
23/11/2022	0	02/01/2023	0	11/02/2023	0	23/03/2023	0
24/11/2022	5,18	03/01/2023	0	12/02/2023	0	24/03/2023	0
25/11/2022	0	04/01/2023	0	13/02/2023	0	25/03/2023	0
26/11/2022	0	05/01/2023	0	14/02/2023	0	26/03/2023	0
27/11/2022	2,74	06/01/2023	0	15/02/2023	0	27/03/2023	0
28/11/2022	0	07/01/2023	0	16/02/2023	0	28/03/2023	0
29/11/2022	0	08/01/2023	0	17/02/2023	0	29/03/2023	0
30/11/2022	0	09/01/2023	0	18/02/2023	0	30/03/2023	0
01/12/2022	0	10/01/2023	0	19/02/2023	0	31/03/2023	0
02/12/2022	0	11/01/2023	0	20/02/2023	0	01/04/2023	0
03/12/2022	0	12/01/2023	0	21/02/2023	0	02/04/2023	0
04/12/2022	0	13/01/2023	0	22/02/2023	0	03/04/2023	0
05/12/2022	0	14/01/2023	0	23/02/2023	2,02	04/04/2023	0
06/12/2022	0	15/01/2023	0	24/02/2023	1,66	05/04/2023	0
07/12/2022	0	16/01/2023	30,98	25/02/2023	14,2	06/04/2023	0
08/12/2022	0	17/01/2023	12,42	26/02/2023	0	07/04/2023	0
09/12/2022	10,52	18/01/2023	27,56	27/02/2023	0	08/04/2023	0
10/12/2022	0	19/01/2023	24,91	28/02/2023	0	09/04/2023	0
11/12/2022	0	20/01/2023	16,2	01/03/2023	4,19	10/04/2023	0
12/12/2022	13,39	21/01/2023	7,22	02/03/2023	0	11/04/2023	0
13/12/2022	0	22/01/2023	0	03/03/2023	0	12/04/2023	0
14/12/2022	0	23/01/2023	0	04/03/2023	0	13/04/2023	0
15/12/2022	2,8	24/01/2023	2,29	05/03/2023	0	14/04/2023	0
16/12/2022	1,62	25/01/2023	0	06/03/2023	0	15/04/2023	0
17/12/2022	0	26/01/2023	12,24	07/03/2023	0	16/04/2023	0
18/12/2022	0	27/01/2023	19,42	08/03/2023	0	17/04/2023	0
19/12/2022	0	28/01/2023	9,7	09/03/2023	0	18/04/2023	0
20/12/2022	0	29/01/2023	0	10/03/2023	0	19/04/2023	0
21/12/2022	0	30/01/2023	0	11/03/2023	0	20/04/2023	0
22/12/2022	0	31/01/2023	0	12/03/2023	0	21/04/2023	0
23/12/2022	0	01/02/2023	0	13/03/2023	0	22/04/2023	0
24/12/2022	0	02/02/2023	0	14/03/2023	0	23/04/2023	0
25/12/2022	0	03/02/2023	0	15/03/2023	0	24/04/2023	0
26/12/2022	0	04/02/2023	0	16/03/2023	0	25/04/2023	0
27/12/2022	0	05/02/2023	0	17/03/2023	0	26/04/2023	0
28/12/2022	0	06/02/2023	0	18/03/2023	0	27/04/2023	0
29/12/2022	0	07/02/2023	0	19/03/2023	0	28/04/2023	0
						29/04/2023	
						30/04/2023	0

IZQUIERDA

Tabla 3. Índices de saturación pa les especies d'As y les posibles especies que puen precipitar en La Soterraña.

DERECHA

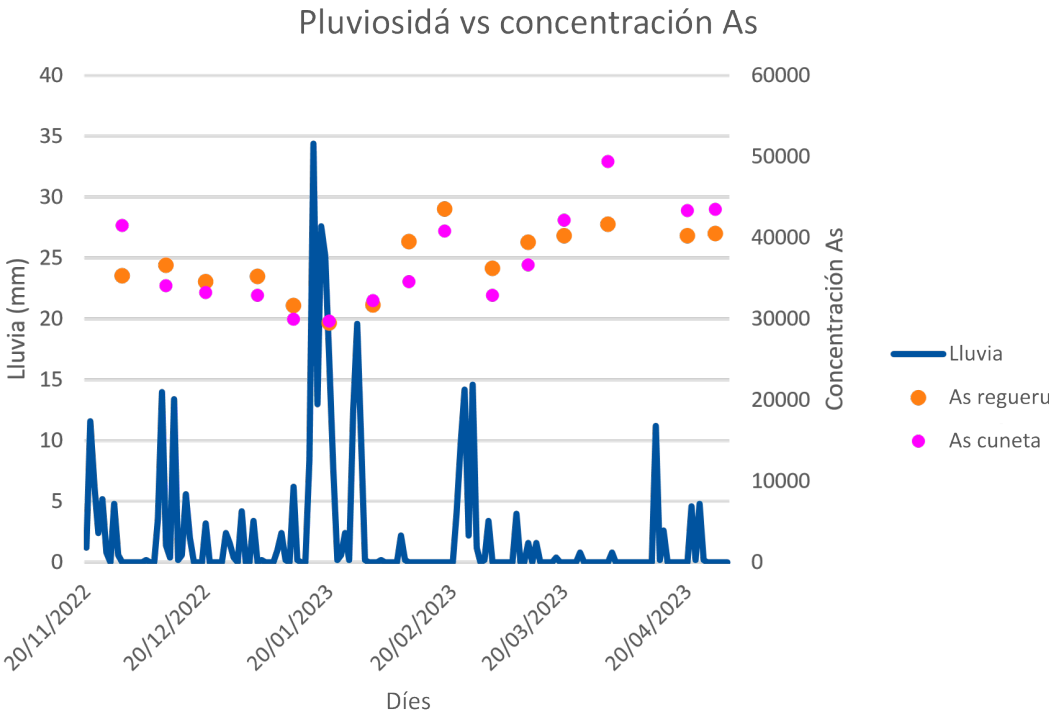
Tabla 4. Valores estrayíos de «lluvia útil» (LLU). Una esplicación completa de los significaos d'esti parámetru ta descrita nel manual d'usuariu del programa TRASERO (Diputación de Alicante, 2005).

ABAXO

FIGURA 5. Pluviosidá frente a la concentración d'As estrayío de les muestres de La Soterraña.

ta contaminao dafechu d'arsénicu y El Regueru de Muñón supera en más de tres órdenes de magnitú les llendes llegalas pal consumu humanu o, inclusive, pal riego. Les eflorescencies qu'apaecen davezu son solubles y, lloñe de fixar arsénicu de forma defini-

tiva, tornen al sistema hídicu cuando terminen los periodos de seca que puen dase nel valle. La gráfica de la figura 5 muestra la concentración d'arsénicu nes amueses analizaes de La Soterraña xunto colos datos de lluvia útil. Apréciese que nos periodos de seca les concentraciones d'As nos llixiviaos aumenten. La dilución que supón la lluvia, tanto nos regueros como na cantidá d'agua que caltriaria nes escombreres, fai menguar les concentraciones. Sicasí, la correllación

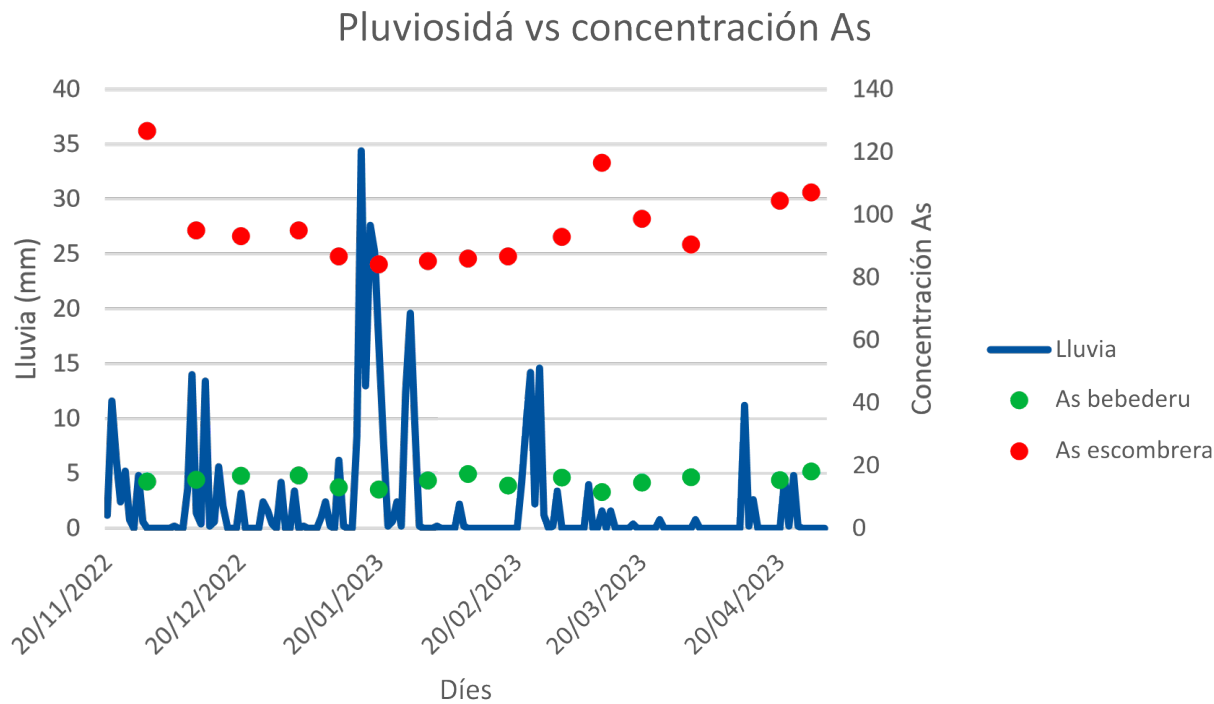


namás ye cualitativa, por mor de que la cinética de los procesos de disolución ye complexa y rique de tiempos d'axuste.

En La Maramuniz, como espeya la Figura 6, les concentraciones d'As son sensiblemente más altes na parte baxa de la escombrera, por mor de que l'agua llixiva un volume mayor de material contaminao. La correllación ente «lluvia útil» y concentración d'arsénicu ye menos clara qu'en La Soterraña, anque sí llega apreciase nos periodos con más díes siguiós ensin agua.

Magar que les muestres d'agua recoyies en Brañallamosa nun tengan conteníos n'As en concentraciones perriba de les llendes de detección instrumentales, nun se descarta que los materiales tean contaminaos, pero la cantidá importante d'agua que circula pela lladera de manera soterraña o superficial indiquen qu'a la escombrera llávala otra agua amás de la lluvia. La dilución d'As nesti agua baxa la so concentración perbaxo de lo detectable.

ABAXO
Figura 6. Pluviosidá frente a la concentración d'As remanao de les amueses de La Maramuniz.



CONCLUSIÓN

Les escombreres de les mines de mercuriu del sector noroccidental de Llena presenten situaciones bien estremaes, asina como la so incidencia na contaminación por arsénicu nel valle de Muñón.

Con diferencia respetu de les demás, la de La Soterraña ye la escombrera más grande y más peligrosa pola so contaminación. Sicasí, les mines de Brañallamosa y La Maramuniz entren na categoría de mines güerfanos dende que zarren y los cambeos de les escombreres débense a un aprovechamientu menos controláu pola población llocal que, de manera esporádica, usa los sos materiales como rellenos en praos o caminos. Esti trabayu presenta una cartografía de les tres escombreres que compara la situación cola qu'había nel momentu del zarru de les tres explotaciones.

L'aspeutu nel campu de les escombreres estudiaes, en cuantes al desarrollu del suelu y la cobertura vexetal, correllaciónase bien colos conteníos n'arsénicu. Sobre la escombrera de Brañallamosa, con menor conteníu n'arsénicu, desarrollóse un fayéu y vexetación propio de soviesca y, nun siendo pola presencia de galeríes, pozos de ventilación y rastros de dalgunos sucos, ye práuticamente irreconocible. D'otra manera, la escombrera de La Soterraña ye perfeutamente reconocible y nun presenta casi vexetación. Amás, periódicamente, desarrollense eflorescencies. En La Maramuniz, con

conteníos intermedios n'arsénicu ente les dos anteriores, la vexetación desarróllase con dificultá y les llendes de la escombrera colos praos más apegaos ye mui evidente nel campu.

L'agua analiza en Brañallamosa que procede de la escombrera y vierte nel regueru del mesmu nome, nun tien conteníos n'arsénicu que puean detectase coles téuniques emplegaes nesti trabayu. Sicasí, tanto la de La Soterraña como la de La Maramuniz presenten concentraciones d'esti elementu que superen los conteníos recomendaos pa l'agua de consumu humanu y, nel casu de La Soterraña, en dellos órdenes de magnitú perriba. Na mayoría de los casos, tamién se superen les concentraciones almisibles como agua de riego. L'allugamientu de les mines nun valle nel qu'hai numberosos aldees qu'usen l'agua de los regueros pal riego y p'abebentar el ganáu, tien de tener en cuenta esti peligrosu.

La modelización xeoquímica del agua analiza en La Maramuniz y La Soterraña indica que, nos puntos de muestréu, la totalidá del arsénicu ta disuelto nel agua, polo que ye mui móvil. Les fases d'arsénicu namás precipitaríen en condiciones de falta d'agua. Por mor de la so alta solubilidad, en casu de la llegada d'agua, vuelve fácilmente al sistema acuosu. Por ello, l'agua ye un factor clave pa l'apaición y movilidad de les fases d'arsénicu nel mediu ambiente.

Anque fore de forma cualitativa, atopóse la correllación lóxica inversa ente la concentración

d'arsénicu nel agua que sal de les escombreres de La Soterraña y La Maramuniz y l'agua de lluvia eficaz nel periodu consideráu.

Por too ello, hai que resaltar la necesidá d'una xestión correuta de los residuos xeneraos pola minería y la importancia de considerar los factores ambientales y climáticos na evaluación del so impautu. La presencia d'otres sustancies, como'l mercuriu, y la so posibilidá de precipitación planteguen preocupaciones complementaries por mor de la so toxicidá y capacidá de bioacumulación nos ecosistemas acuáticos. Los resultaos algamaos nesti trabayu dan información pal diseñu d'estratexes d'amenorgamientu y monitoréu ambiental n'árees mineres y datos llocales pa la evaluación de les actuaciones presentes y futures nes escombreres de les tres mines estudiaes.

Referencies bibliográfiques

- AEMET = Axencia Estatal de Meteoroloxía. (e. f.). *AEMET OpenData* [base de datos en llinia]. <https://opendata.aemet.es/>
- Alonso, J.L., Marcos, A. & Suarez, A. (2009). Paleogeographic inversion resulting from large out of sequence breaching thrusts: The León Fault (Cantabrian Zone, NW Iberia). A new picture of the external Variscan Thrust Belt in the Ibero-Armorican Arc. *Geologica Acta* 7(4), pp. 451-473.
- Centru Nacional d'Información Xeográfica del Institutu Xeográficu Nacional (CNIG del IGN). (2023). *Organismo Autónomo Centro Nacional de Información Geográfica del Instituto Geográfico Nacional* [base de datos en llinia]. <https://centrodedescargas.cnig.es/CentroDescargas/index.jsp>
- Diputación d'Alacant. (2005). *Tratamiento y gestión de series temporales hidrológicas. Simulación de modelos de flujo en acuíferos: Manual del usuario de la aplicación TRASERO* [base de datos en llinia]. <https://ciclohidro.com/descargas/aplicaciones/>
- Google Earth. (2023). *Google Earth* [base de datos en llinia]. <https://earth.google.com/>
- Google Maps. (2023). *Google Maps* [base de datos en llinia]. www.google.es/maps
- Granado, P., Ruh, J. B., Guillong, M. & Rodríguez-Terente, L. (24–28 d'abril del 2023). *New constraints from structural data and U-Pb calcite geochronology on La Collada fluorspar ore body (Asturian basin, NW Spain)* [ponencia]. *EGU General Assembly 2023*, Viena, Austria. <https://doi.org/10.5194/egusphere-egu23-7298>
- Gutiérrez-Claverol, M. & Luque-Cabal, C. (2010). *Riquezas geológicas de Asturias*. Madrid: Institutu Xeolóxicu y Mineru d'España (IXME) [llibru dixital]. <https://www.igme.es/>
- Institutu Xeográficu Nacional. (2020). *Ortofotos del Plan Nacional d'Ortofotografía Aérea (PNOA), vuelu 2020, fueyes 52, 53, 57, 58* [base de datos cartográfica en llinia]. <https://centrodedescargas.cnig.es/>
- Lawrence Livermore National Laboratory (e. f.). *lInl.dat: thermodynamic database for PHREEQC* [base de datos en llinia]. <https://rdr.io/cran/phreeqc/man/lInl.dat.html>
- Luque-Cabal, C. (1985). *Las Mineralizaciones de Mercurio en la Cordillera Cantábrica*. [Tesis Doctoral, Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Minas. Universidá d'Uviéu].
- Luque, C., García-Iglesias, J. & García-Coque, P. (1989). Características geoquímicas de los cinabrios de la cordillera cantábrica (NW de España): Utilidad en prospección. *Trabajos de Geología* 18, pp. 3-11.
- Luque Cabal, C. & Gutiérrez Claverol, M. (2006). *La minería del mercurio en Asturias. Rasgos geológicos*. [Autoedición].
- Marqués, A. L. (2020). *Modelización de la incidencia de la minería abandonada de mercurio en la cuenca del río Nalón: correlación de eventos y análisis de riesgos*. [Tesis Doctoral inédita, Universidá d'Uviéu].
- Parkhurst, D. L. & Appelo, C. A. J. (2013). *Description of input and examples for PHREEQC version 3: A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations*. Reston: U.S. Geological Survey (Techniques and Methods, 6-A43).
- Real Decretu 3/2023, de 10 de xineru, *pol que se establecen los criterios técnico-sanitarios de la calidá del agua de consumu, el so control y sumistru*. *Boletín Oficial del Estado*, 9, de 11 de xineru del 2023. <https://www.boe.es/eli/es/rd/2023/01/10/3>
- Real Decretu 60/2011, de 21 de xineru, *sobre les normes de calidá ambiental nel ámbitu de la política del agua*. *Boletín Oficial del Estado*, 19, de 22 de xineru del 2011. <https://www.boe.es/eli/es/rd/2011/01/21/60>