

(Editores)
Rodrigo Álvarez García
Almudena Ordóñez Alonso

RECURSOS MINERALES Y MEDIOAMBIENTE: UNA HERENCIA QUE GESTIONAR Y UN FUTURO QUE CONSTRUIR

LIBRO JUBILAR
DEL PROFESOR
JORGE LOREDO



Universidad de Oviedo
Universidá d'Uviéu
University of Oviedo

2020

UNIVERSIDAD DE OVIEDO

HOMENAJES

Rodrigo Álvarez García
Almudena Ordóñez Alonso
(editores)

*Recursos minerales y
medioambiente: una herencia
que gestionar y un futuro
que construir*

LIBRO JUBILAR
DEL PROFESOR
JORGE LOREDO



Universidad de Oviedo
Universidá d'Uviéu
University of Oviedo

2020



Reconocimiento-No Comercial-Sin Obra Derivada (by-nc-nd): No se permite un uso comercial de la obra original ni la generación de obras derivadas.



Usted es libre de copiar, distribuir y comunicar públicamente la obra, bajo las condiciones siguientes:



Reconocimiento – Debe reconocer los créditos de la obra de la manera especificada por el licenciador:

Álvarez García, Rodrigo; Ordoñez Alonso, Almudena (editores). (2020). *Recursos minerales y medioambiente: una herencia que gestionar y un futuro que construir. Libro jubilar del profesor Jorge Loredo*. Universidad de Oviedo.

La autoría de cualquier artículo o texto utilizado del libro deberá ser reconocida complementariamente.



No comercial – No puede utilizar esta obra para fines comerciales.



Sin obras derivadas – No se puede alterar, transformar o generar una obra derivada a partir de esta obra.

© 2020 Universidad de Oviedo

© Los autores

Algunos derechos reservados. Esta obra ha sido editada bajo una licencia Reconocimiento-No comercial-Sin Obra Derivada 4.0 Internacional de Creative Commons.

Se requiere autorización expresa de los titulares de los derechos para cualquier uso no expresamente previsto en dicha licencia. La ausencia de dicha autorización puede ser constitutiva de delito y está sujeta a responsabilidad.

Consulte las condiciones de la licencia en: <https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/legalcode.es>



Esta Editorial es miembro de la UNE, lo que garantiza la difusión y comercialización de sus publicaciones a nivel nacional e internacional

Servicio de Publicaciones de la Universidad de Oviedo

Edificio de Servicios - Campus de Humanidades

33011 Oviedo - Asturias

985 10 95 03 / 985 10 59 56

servipub@uniovi.es

www.publicaciones.uniovi.es

ISBN: 978-84-17445-95-9

DL AS 1451-2020



Jorge Loredo Pérez

Índice

PRÓLOGO	13
<i>Santiago García Granda, Rector de la Universidad de Oviedo</i>	

SEMBLANZA PERSONAL

Bosquejo a vuelapluma de Jorge Loredo Pérez, alumno, colega, colaborador y, sobre todo, amigo entrañable	17
<i>J. García-Iglesias.</i>	
Jorge Loredo: un compañero de viaje y un maestro de vida.....	21
<i>N. Roqueñí.</i>	
Casi un cuarto de siglo trabajando con Jorge: una experiencia de vida.	25
<i>A. Ordóñez.</i>	
Jorge Loredo: un gran hombre, un gran científico, un gran maestro y, ante todo, una gran persona.....	29
<i>M. I. Rucandío.</i>	

ARTÍCULOS CIENTÍFICO-TÉCNICOS

¿Se está gestando una nueva crisis del petróleo?.....	33
<i>I. Álvarez.</i>	
Mineralogía, textura y geoquímica de depósitos minerales y residuos mineros: una herramienta de interés en estudios de contaminación de suelos.....	45
<i>R. Álvarez, J. Álvarez-Quintana y A. Ordóñez</i>	
Drenaje ácido de minas en la Faja Pirítica Ibérica: Geoquímica, tratamiento pasivo y sus residuos en una economía circular	59
<i>C. Ayora, S. Orden, F. Macías y J. M. Nieto</i>	

Mineralogía magnética aplicada al estudio de los yacimientos; repaso sobre el magnetismo de los minerales y ejemplos de aplicación: el metasomatismo ferrífero de la dolomía encajante de las mineralizaciones Zn-Pb-Ba de La Florida e historia de los «gossans» de la Faja Pirítica Ibérica.....	71
<i>L. Barbanson y M. Essalbi</i>	
Nuevo método de cálculo de recursos y reservas minerales para cuerpos minerales de forma tabular – Aplicación al proyecto Carlés	83
<i>C. Castañón, A. Martín-Izard, I. Diego y D. Arias</i>	
Determinación de niveles de fondo y referencia de elementos traza en suelos: un enfoque metodológico avanzado	93
<i>E. Chacón, A. Callaba, P. Fernández-Canteli, F. Barrio-Parra, M. Izquierdo-Díaz y E. de Miguel</i>	
Historia de las aguas minerales y termales	105
<i>M. M. Corral, M. E. Galindo, J. Á. Díaz, C. Ontiveros y J. M. Fernández.</i>	
Mobility of Thallium and other trace elements in mine drainage waters from two carbonate-hosted Lead-Zinc ore deposits in the northeastern Italian Alps	115
<i>S. Covelli, E. Pavoni, N. Barago, F. Floreani, E. Petranich, M. Crosera, G. Adami & D. Lenaz</i>	
Comentarios heterodoxos sobre el cambio climático	129
<i>J. R. Fernández</i>	
The INCHaPA project: methodology for the study of historic quarries associated with the architectural heritage.....	141
<i>J. Fernández, E. Álvarez, J. M. Baltuille & J. Martínez</i>	
Metodologías de fraccionamiento secuencial como herramienta útil para la evaluación de la movilidad de mercurio y arsénico y su impacto en la cuenca minera de Asturias	153
<i>R. Fernández-Martínez, A. Ordóñez, R. Álvarez e I. Rucandio</i>	
Recursos geotérmicos en Asturias	167
<i>C. García de la Noceda</i>	
Análisis de la presencia de mercurio en diferentes compartimentos ambientales del estuario del río Nalón como consecuencia de la minería..	179
<i>E. García-Ordiales, N. Roqueñí, P. Cienfuegos, S. Covelli y L. Sanz-Prada</i>	
Contribución al conocimiento de la geología económica en la cuenca del río Esva.....	193
<i>S. González-Nistal, R. Álvarez y F. Ruíz</i>	

Escombreras asociadas a minería de sulfuros: pasivo ambiental y potencial activo económico desde una perspectiva de minería circular	205
<i>J. A. Grande, J. M. Dávila, J. C. Fortes, M. Santisteban, A. M. Sarmiento, F. Córdoba, M. Leiva, M. L. de la Torre, A. Jiménez, J. Díaz-Curiel, B. Biosca, A. T. Luís, N. Durães, E. A. Ferreira da Silva, M. J. Rivera, J. Aroba, B. Carro, J. Borrego y J. A. Morales.</i>	
Mercurio en Almadén – datos recientes (2000-2020) sobre su presencia en el medioambiente y sus implicaciones.....	219
<i>P. L. Higuera, J. M. Esbrí, E. García-Ordiales y J. D. Peco</i>	
Evaluación medioambiental temprana de riesgos a la salud, a la seguridad y al propio medioambiente por proyectos geo-energéticos	245
<i>A. Hurtado y S. Eguilior</i>	
European dimension of the social license to operate in mining.....	257
<i>K. Komnitsas</i>	
El cambio climático, las tecnologías limpias y la minería	265
<i>J. F. Llamas</i>	
Las aguas subterráneas y los acuíferos: su carácter estratégico en escasez y periodos de sequía.....	277
<i>J. Antonio López-Geta</i>	
Comportamiento del agua de mina en instalaciones geotérmicas: Análisis de un caso particular	297
<i>C. Loredó</i>	
Una tecnología para reducir las emisiones: el almacenamiento geológico de CO ₂	309
<i>R. Martínez Orío y P. Fernández-Canteli</i>	
Perspectivas sobre reducción de emisiones de mercurio originadas en la producción de energía	321
<i>M. R. Martínez Tarazona, M. A. López Antón y R. García</i>	
Almacenamiento de energía térmica y eléctrica en minas subterráneas cerradas: situación actual y balances de energía	333
<i>J. Menéndez</i>	
Contribución del yacimiento de Carlés a la mineralogía española	345
<i>M. Mesa</i>	
La descarbonización de las industrias minerales en el Principado de Asturias	357
<i>A. Olay</i>	

Notas sobre liderazgo	367
<i>J. C. Rodríguez-Ovejero</i>	
Viabilidad económica ambiental para la recuperación o reducción del consumo de agua de plantas de procesamiento de oro	377
<i>J. Soto, J. Melendez y P. Cienfuegos</i>	
La explotación minera del karst fósil en la sierra del Aramo: del Calcolítico al siglo xx	391
<i>M. Suárez</i>	

METODOLOGÍAS DE FRACCIONAMIENTO SECUENCIAL COMO HERRAMIENTA ÚTIL PARA LA EVALUACIÓN DE LA MOVILIDAD DE MERCURIO Y ARSÉNICO Y SU IMPACTO EN LA CUENCA MINERA DE ASTURIAS

*Rodolfo Fernández Martínez,¹ Almudena Ordóñez Alonso,² Rodrigo
Álvarez García² e Isabel Rucandio¹*

¹ Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas
(CIEMAT), Madrid, España

² Escuela de Ingeniería de Minas, Energía y Materiales,
Universidad de Oviedo, España

RESUMEN

El legado de la minería de mercurio en la cuenca carbonífera central asturiana constituye una fuente persistente de mercurio, arsénico y otros elementos para el medioambiente. Las escombreras, residuos y restos de las actividades mineras presentan elevadas concentraciones de estos elementos. Sin embargo, la potencial ecotoxicidad de los mismos no puede determinarse meramente por su concentración total, sino que depende de su movilidad y biodisponibilidad, lo que en último término viene determinado por la asociación de los elementos con las diferentes fases constituyentes de los suelos. La evaluación de la movilidad y disponibilidad de mercurio y arsénico es fundamental para poder determinar el impacto de estos elementos en las antiguas áreas mineras de mercurio en Asturias, donde habitualmente aparecen en las fases minerales de su paragénesis. Las metodologías basadas en extracciones secuenciales selectivas constituyen una herramienta útil para poder determinar los contenidos de elementos potencialmente tóxicos y establecer una escala de movilidad basada en su asociación con fases constituyentes que son extraídas selectivamente. Sin embargo, dada la naturaleza operacionalmente definida de estas metodologías, las conclusiones que se pueden extraer acerca de la movilidad y disponibilidad a menudo dependen del método seleccionado. En el presente trabajo se hace una revisión de la aplicación de métodos de fraccionamiento secuencial para evaluar la movili-

dad de mercurio y arsénico en suelos y sedimentos de antiguas áreas mineras de Asturias, discutiendo la idoneidad de las metodologías utilizadas para establecer adecuadamente el riesgo potencial del mercurio y arsénico presente en las diferentes áreas estudiadas.

1. INTRODUCCIÓN

Las antiguas minas de mercurio representan una fuente persistente de este metal (Hg) y otros elementos contaminantes para el medioambiente. Estas incluyen las fuentes asociadas a los trabajos subterráneos de minería, así como fuentes superficiales relacionadas con el tratamiento del mineral extraído y los depósitos de los residuos minerales (balsas y escombreras). Desde estas fuentes, el mercurio y otros elementos concomitantes, pueden ser movilizados bajo una variedad de cambios medioambientales que puedan alterar la estabilidad de los materiales depositados. En el caso de los depósitos de mercurio asturianos, estos están asociados a minerales ricos en arsénico (As) y otros metales pesados. La lixiviación de estos, especialmente en condiciones de pH bajo, así como la erosión severa por el viento pueden producir el transporte de minerales de Hg y As, presentes en los residuos depositados, hacia los suelos y sedimentos cercanos, pudiendo llegar algunas especies a incorporarse a aguas superficiales y plantas del entorno. Adicionalmente, la percolación de agua de lluvia desde las escombreras puede movilizar las especies más reactivas de Hg y otros elementos, liberándolos en forma soluble y pudiendo incorporarse a las vías de agua (Fernández-Martínez *et al.*, 2014, Larios *et al.*, 2012a).

El impacto del Hg y el As como contaminantes no puede ser evaluado únicamente en términos de concentración total. La movilidad, disponibilidad y toxicidad de ambos elementos depende de su especiación, formas químicas presentes y sus interacciones con las fases principales constituyentes de suelos y sedimentos. Aniones como los sulfatos, las superficies cargadas negativamente como oxihidróxidos de Fe, Al y Mn o distintos compuestos orgánicos pueden formar complejos estables con el Hg y el As mediante interacciones electrostáticas (Coston *et al.*, 1995). Además, la concentración de Hg y As en suelos y sedimentos está estrechamente relacionada con el tamaño de grano, siendo superior generalmente, en las fracciones más finas, aunque en suelos arenosos, con bajo contenido de materia orgánica, el cuarzo y feldespato presentes retienen especies catiónicas de Hg que se encuentran predominantemente en las partículas de tamaño medio o grueso (Wiese *et al.*, 1995). Dado que el Hg y el As, presentes en suelos y sedimentos, pueden ser movilizados debido a diferentes factores y cambios físico-químicos como los mencionados más arriba, para estimar de forma adecuada el impacto medioambiental de estos elementos, se hace necesario tener información detallada acerca de sus interacciones con la matriz de los suelos o sedimentos.

La distribución de un elemento entre las distintas fases sólidas de suelos y sedimentos se conoce como fraccionamiento, de acuerdo con el criterio establecido por la IUPAC (Templeton *et al.*, 2000). Para obtener información sobre el fraccionamiento y por tanto sobre la movilidad y disponibilidad de un elemento, se pueden emplear los llamados métodos de fraccionamiento secuencial. Están basados en la aplicación de sucesivas extracciones de una

muestra aplicando agentes extractantes selectivos de diferente reactividad y fuerza creciente para extraer las fases principales constituyentes de suelos y sedimentos y los elementos asociados a ellas. De esta forma, las diferentes etapas de extracción tratan de simular cambios en las condiciones medioambientales que pudieran conducir a la movilización de los elementos asociados, tales como acidificación, oxidación o reducción (Bacon y Davidson, 2008). Así, los llamados protocolos de fraccionamiento secuencial constituyen una herramienta muy útil y ampliamente utilizada para tareas de evaluación de impacto ambiental de metales pesados y otros elementos contaminantes por su relativa simplicidad de aplicación y su innegable utilidad, pues permiten establecer una escala de movilidad de un elemento de acuerdo con las diferentes fracciones extraídas.

La mayoría de métodos de fraccionamiento secuencial que suelen aplicarse para el estudio de los diferentes metales pesados, tales como el método de la Bureau Community of Reference (BCR) no resultan adecuados para estudiar el fraccionamiento del Hg o As, ya que estos elementos presentan particularidades que hacen necesario la aplicación de protocolos específicos para estudiar su comportamiento. En el caso del Hg, este, al contrario de otros elementos, puede encontrarse en concentraciones significativas en forma de Hg metálico (O'Connor *et al.*, 2019). Y en el caso del As, se trata de un semimetal que suele encontrarse en suelos y sedimentos en forma de oxoaniones, al contrario que la mayoría de metales que tienen una naturaleza catiónica (Larios *et al.*, 2013a).

El presente trabajo pretende revisar los diferentes estudios realizados sobre movilidad de Hg y As en el distrito minero de mercurio de Asturias y destacar la utilidad de los mismos para la evaluación de la movilidad y disponibilidad de estos elementos, así como del riesgo que representan para el medioambiente circundante.

2. ÁREA DE ESTUDIO

El área de estudio se localiza en Asturias, donde se encuentran abundantes depósitos de Hg. La minería de Hg tuvo gran importancia en Asturias durante la década de los 60 y comienzo de los 70 (Gutiérrez-Claverol y Luque-Cabal, 1994). En las áreas de mayor actividad minera, donde también existían plantas metalúrgicas para la recuperación del Hg («La Peña-El Terronal» y «Muñón-Cimero»), se da una dispersión geoquímica de elementos como Hg y As, que en algunos casos pueden llegar a adquirir niveles significativos en los suelos, por movilización a partir de las labores mineras, abandonadas desde comienzo de los años 70, y de sus residuos almacenados en escombreras (Loredo *et al.*, 2003a).

Las mineralizaciones de Hg en Asturias muestran una morfología lenticular y están a menudo distribuidas en brechas y conglomerados constituidos por clastos de naturaleza silíceo de edad carbonífera. El Hg generalmente aparece en forma de cinabrio aunque el metacinabrio y el Hg nativo también se encuentran ocasionalmente en las asociaciones minerales. Otros minerales metálicos presentes en la paragénesis del depósito mineral son la pirita, esfalerita, marcasita, calcopirita, galena, estibina, rejalgar y, excepcionalmente, oro nativo (Loredo *et al.*, 1999).

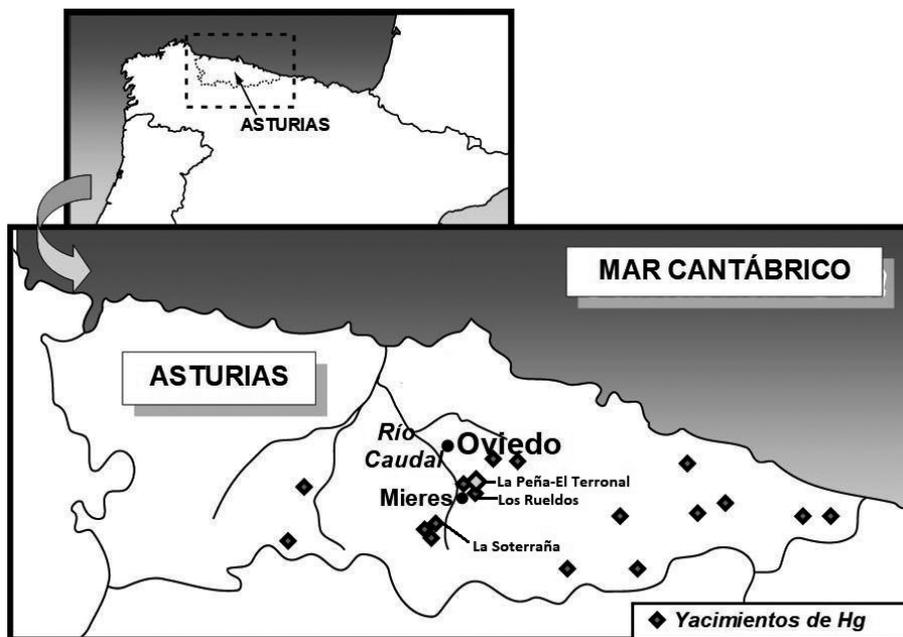


Fig. 1. Localización de las principales áreas mineras de Hg en Asturias.

Respecto a la climatología de la zona, en contraste con otras regiones de España, Asturias se caracteriza por presentar un clima húmedo con abundantes precipitaciones y temperaturas suaves (Loredo *et al.*, 2003b). La combinación de los factores de lluvia y temperatura influyen de manera fundamental en la cantidad de agua percolada a través de las escombreras de residuos, material minado y subsuelo y en el grado de evaporación de los materiales de que están compuestos (Loredo *et al.*, 2005).

Dos fueron las zonas mineras escogidas para realizar este estudio: La Soterraña y Los Rueldos (Figura 1).

La Soterraña se encuentra en la proximidad del pequeño pueblo de Muñón-Cimero, en la ladera sudoeste del Monte Campusas, término municipal de Pola de Lena, unos 40 Km al sur de Oviedo. El yacimiento encaja en niveles calcáreos, pertenecientes a los tramos inferiores del Carbonífero de la Cuenca Central Asturiana (Grupo Lena), que en esta zona se disponen formando, a grandes rasgos, una estructura anticlinal (Anticlinal de Muñón) (Luque, 1992). El Hg generalmente aparece principalmente en forma de cinabrio. La mineralización se presenta en forma de masas lenticulares ricas en cinabrio y rejalgar, o bien como pequeños filones asociados a planos de fractura que en ocasiones constituyen un verdadero *stockwork*. La paragénesis está constituida por cinabrio, rejalgar, oropimente (en mucha menor proporción), pirita y marcasita. Las instalaciones mineras y metalúrgicas se encuentran en una zona de ladera de bastante pendiente, por encima del pueblo de Muñón – Cimero. La explotación se realizó mediante minería sub-

terránea, por el método de cámaras y pilares. Las escombreras se encuentran actualmente en las inmediaciones de las instalaciones mineras, en la ladera de un valle, lo que favorece el transporte y dispersión de contaminantes. Los hornos para la concentración de Hg se encontraban igualmente en las inmediaciones del pozo de extracción, donde también existían chimeneas para la evacuación de humos (Loredo *et al.*, 2006).

La mina de Los Ruedos y las escombreras asociadas se localizan en la ladera noroeste del valle de Morgao, unos 2 kilómetros al noreste de la ciudad de Mieres y a 20 kilómetros de Oviedo. El área se incluye en el margen noroeste de la Cuenca Carbonífera Central Asturiana, en una zona de intensa deformación tectónica; la altitud no excede los 500 metros sobre el nivel del mar. La excesiva pendiente de la escombrera favorece el transporte de partículas finas de los residuos mineros en suspensión por las aguas superficiales (Loredo *et al.*, 1999).

3. APLICACIÓN DE ESTUDIOS DE FRACCIONAMIENTO SECUENCIAL EN LA CUENCA MINERA ASTURIANA

3.1. Fraccionamiento de mercurio

Los diversos trabajos realizados para el estudio de la movilidad de Hg en las áreas mineras asturianas se han llevado a cabo en muestras de suelos y residuos de minería. Los suelos permiten evaluar el impacto de este elemento en la zona, mientras que los residuos constituyen la principal fuente de Hg en las áreas de estudio. El Hg además de su movilización por los diferentes fenómenos de meteorización anteriormente citados, también es emitido a la atmósfera bien como Hg gaseoso (elemental e inorgánico) o como Hg en forma de partículas, pudiendo ser transportado y depositado en zonas próximas o incluso en puntos muy lejanos a la fuente emisora. Por ello, es fundamental estudiar la distribución de Hg en los residuos de minería, especialmente residuos de calcinación, y en los suelos para evaluar apropiadamente el riesgo asociado a su presencia.

El primer estudio realizado sobre la movilidad y fraccionamiento de Hg en la cuenca minera asturiana corresponde a Fernández-Martínez y col. (Fernández-Martínez *et al.*, 2005). En este, se evaluó la movilidad del Hg en muestras de suelos, y sus correspondientes fracciones granulométricas, del área minera de *El Terronal*, próximas a una antigua chimenea empleada para la evacuación de gases procedentes del tratamiento pirometalúrgico del mineral extraído. En este estudio se aplicó como protocolo de fraccionamiento secuencial el llamado método Kingston (Han *et al.*, 2003) que es un método específico para el estudio del Hg y que subdivide el contenido del mismo en tres fracciones principales en orden de movilidad decreciente, asignando compuestos individuales de Hg a las diferentes fracciones extraídas (Tabla 1). A su vez incluye un subfraccionamiento de la fracción de Hg móvil para diferenciar entre el Hg móvil inorgánico y el Hg móvil orgánico que incluiría a la especie altamente tóxica de metil mercurio (MeHgCl).

La aplicación de este método y su relación con los diferentes parámetros físico-químicos previamente determinados de las muestras (Figura 2), permitió detectar que, a pesar de que la mayoría del Hg se encuentra en la frac-

Tabla 1. Fracciones definidas operacionalmente en el método Kingston

Fracciones operacionalmente definidas	Especies individuales de mercurio
Mercurio Móvil (M)	MeHgCl, EtHgCl, HgCl ₂ , Hg(OH) ₂ , Hg(NO ₃) ₂ , HgSO ₄ , HgO, Complejos de Hg ²⁺ ^a
Mercurio Semimóvil (SM)	Complejos de Hg ²⁺ ^a , Hg(0) y amalgamas, Hg ₂ Cl ₂ (minoritario)
Mercurio No Móvil (NM)	Hg ₂ Cl ₂ (mayoritario), HgS, HgSe

^aCiertos complejos pueden existir en ambas fracciones

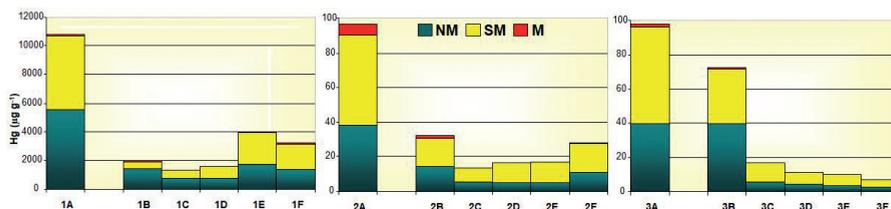


Fig. 2. Fraccionamiento de muestras 1A (chimenea), 2A (suelos aguas abajo) y 3A (suelos aguas arriba) y sus fracciones granulométricas (B a F siendo B la más gruesa y F la más fina)

ción No Móvil (NM) como consecuencia de su presencia como cinabrio o su asociación a esferas de silicatos, aparecen cantidades apreciables de Hg en las fracciones Móvil (M) y Semimóvil (SM), debidas principalmente a la condensación de vapores de Hg y deposición ácida que se producen en ese punto. Este efecto es más acusado en la muestra recogida aguas abajo de la chimenea, que a su vez presenta un menor contenido de materia orgánica. Además, el porcentaje de las fracciones más movilizables (M y SM) es mayor en las fracciones más finas para todas las muestras estudiadas.

En la misma zona de estudio se llevó a cabo una investigación posterior mediante la aplicación de un método optimizado de extracción secuencial (Fernández-Martínez *et al.*, 2014), desarrollado específicamente para este elemento, que considera un fraccionamiento más profundo del Hg asignando las fracciones extraídas no a especies individuales sino a fases constituyentes de los suelos que determinan en último término la movilidad de los metales asociados (Tabla 2). Los resultados del estudio demostraron que existe una diferenciación clara en el comportamiento del Hg entre la muestra recogida en la propia fuente del Hg (chimenea) y las de los suelos próximos aguas arriba y aguas abajo de la chimenea (Figura 3). En la primera aparecían concentraciones muy altas de Hg en la fracción lábil, la más peligrosa, especialmente en las fracciones más finas, como consecuencia de la formación de especies altamente móviles durante los procesos de calcinación del cinabrio y que constituyen un alto riesgo potencial para el medioambiente circundante. Además, aparecían elevadas concentraciones de Hg en la fracción de Hg elemental debido a la condensación de gotas de Hg nativo observables a simple vista en el punto de muestreo. Por el contrario, en las muestras a cier-

Tabla 2. Método CIEMAT de extracción selectiva de Hg (Fernández-Martínez et al., 2014)

Fracción	Condiciones de extracción
Especies Lábilés de Hg	20mL de HNO ₃ 0,2M, 50 °C, 2h
Hg asociado a ácidos húmicos y fúlvicos	10mL de Na ₂ P ₂ O ₇ 0,1M, T. ^a ambiente, agitación rotatoria, 18h
Hg Elemental y asociado a óxidos cristalinos de Fe	20mL de HNO ₃ 50% v/v, T. ^a ambiente, agitación rotatoria, 21h
Hg asociado a sulfuro y otras fases refractarias	10mL de KI 0,03M en HCl, 50% v/v, agitación ultrasónica ocasional

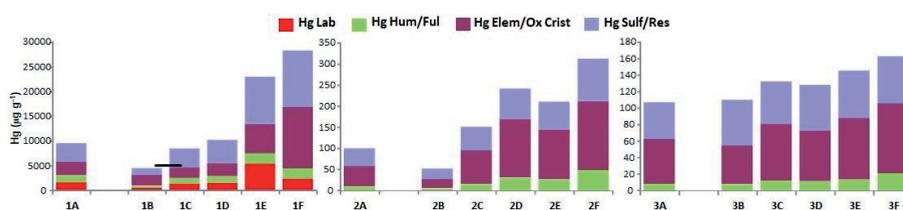


Fig. 3. Fraccionamiento de Hg de acuerdo con el método CIEMAT (Fernández-Martínez et al., 2014) en las muestras 1A (chimenea), 2A (suelos aguas abajo) y 3A (suelos aguas arriba)

ta distancia de la chimenea, que corresponden a suelos bien desarrollados, el fraccionamiento mostró una menor movilidad de Hg como consecuencia de la presencia de ligandos que pueden retenerlo como complejos orgánicos u oxihidróxidos de Fe y Mn. En estos, la fracción predominante se asocia a la deposición de vapores de Hg y la asociación con los ligandos mencionados.

En un estudio más reciente se evaluó la movilidad del Hg en suelos procedentes del área minera de *La Soterraña* y de nuevo de *La Peña-El Terronal* (Fernández-Martínez et al., 2019) mediante la aplicación del método específico comentado anteriormente (Figura 4).

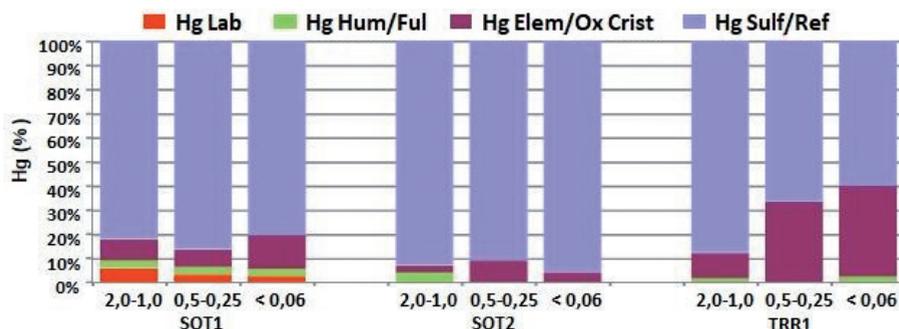


Fig. 4. Fraccionamiento de Hg en muestras de suelos de *La Soterraña* (SOT1 y SOT2) y *El Terronal* (TRR1)

El fraccionamiento de Hg mostró que la fracción predominante para ambas zonas es la fracción de Hg asociado a sulfuros. Esto significa Hg aparece fundamentalmente como sulfuros, cinabrio o metacinabrio, lo cual es esperable tratándose de muestras procedentes de distritos mineros de Hg que contendrán fundamentalmente residuos de estos minerales. Además se observó la presencia de concentraciones significativas de Hg en la fracción de Hg Lábil en muestras de La Soterraña, con contenidos 2,7-5,9% del Hg total, como consecuencia de las actividades de tratamiento del mineral, donde la conversión ineficiente del cinabrio da lugar a la aparición de especies reactivas como HgCl_2 , HgO , HgSO_4 o Hg asociado a carbonatos. Se encontraron contenidos bajos de Hg unido a sustancias húmicas y fúlvicas, siendo mayor en las fracciones granulométricas más finas, lo cual es típico de las áreas históricas de cinabrio (Kocman *et al.*, 2004). En ambas zonas, la fracción de Hg elemental fue la segunda en importancia, estando relacionado su contenido a la condensación de vapores en forma de Hg elemental. La mayor proporción de Hg en las muestras de El Terronal se asocia a su vez a la contribución de otras especies secundarias como calomelanos u organosulfuros de Hg que se pudieran haber formado como consecuencia de las temperaturas relativamente bajas empleadas en los hornos de tostación de esta área minera.

3.2. Fraccionamiento de Arsénico

Los estudios de fraccionamiento de As realizados en el distrito minero de mercurio de Asturias se han centrado en el estudio de la distribución de este elemento en sedimentos, principalmente procedentes de las áreas de La Soterraña y Los Rueldos (Larios *et al.*, 2013b, 2012a,b; Silva *et al.*, 2014). La razón de estudiar en este caso muestras de sedimentos es que, al contrario de lo que ocurre con el Hg, el As suele encontrarse en forma de oxoaniones (arsenitos y arseniatos) altamente solubles en agua y que pueden ser fácilmente movilizables desde los sedimentos, especialmente en aquellas zonas donde se produce drenaje ácido de minas, como es el caso de alguna de las zonas estudiadas. La liberación de As desde los sedimentos en forma de oxoaniones altamente tóxicos representa pues, un riesgo para la biota y en último término para la salud humana. Es pues, fundamental determinar la movilidad y disponibilidad del As en los sedimentos para poder evaluar el riesgo medioambiental asociado a su presencia en los mismos.

La distribución de As fue estudiada a través de la aplicación del método BCR (Tabla 3), que es un método general, empleado usualmente para la evaluación de la movilidad de metales di o trivalentes. Dado el carácter general de este método analítico, se aplicó también al estudio de distribución de otros metales que pudieran estar en paragénesis con el As para estudiar posibles correlaciones.

Si bien este método, en el caso del As, no permite establecer sus asociaciones principales con oxihidróxidos de Fe o Al que gobiernan su movilidad, sí que sirvió para mostrar un comportamiento muy diferente entre las muestras de La Soterraña y las de Los Rueldos (Figura 5A). En las primeras, el As aparecía principalmente en las fracciones no residuales como consecuencia de la deposición en los mismos de restos de mineral calcinado. Además, se pudo establecer una correlación con la distribución del Ca y Mn, lo que in-

Tabla 3. Método BCR

Fracción	Condiciones de extracción
As intercambiables, soluble en agua y ácido (asociado a carbonatos)	20mL CH ₃ COOH 0,11M, 20h
Reducible (asociado a óxidos de Fe y Mn débilmente cristalinos)	20mL NH ₂ OH·HCl 0,1M (pH=2), 20h
Oxidable (asociada a sulfuros y material orgánica)	1) 5mL 8,8M H ₂ O ₂ (pH=2-3). 85°C, 2h 2) 25mL 1M CH ₃ COONH ₄ , 20h
As coprecipitado con minerales refractarios	Digestión ácida en horno microondas: 2,5mL HCl + 7,5mL HNO ₃ + 6mL HF

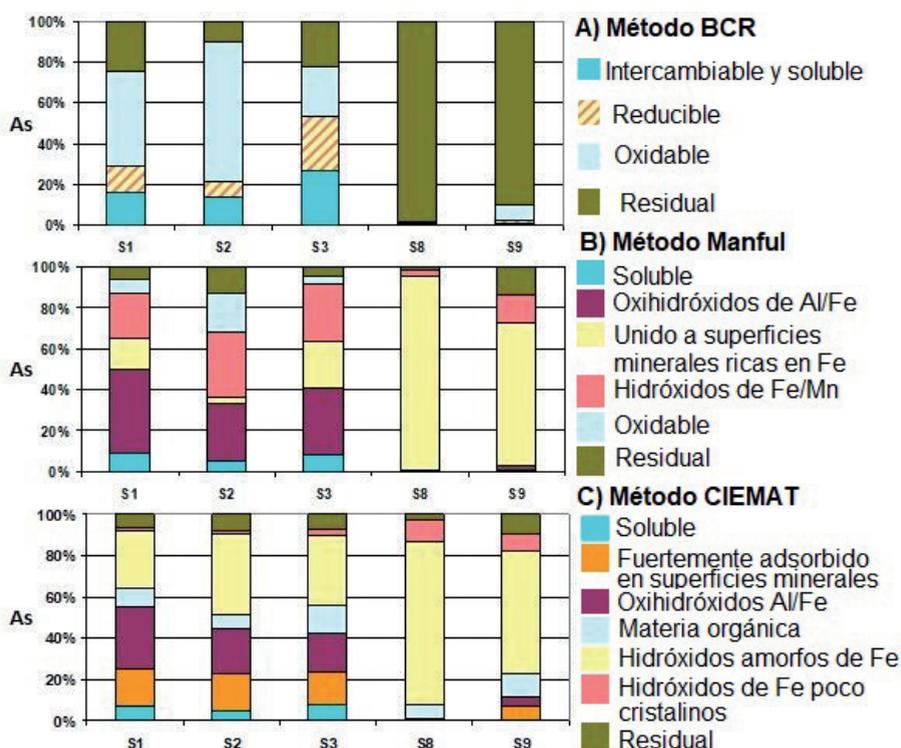


Fig. 5. Aplicación de los esquemas BCR, Manful y CIEMAT a sedimentos de La Soterraña (S1, S2 y S3) y Los Ruedos (S8 y S9)

dica la asociación de las especies de As con los minerales de Ca como carbonatos y de oxihidróxidos de Mn, ambos relativamente movilizables.

La aplicación de una metodología secuencial desarrollada para el estudio del fraccionamiento de P (Manful, 1992), de química muy similar al As, permitió obtener una imagen más detallada de la distribución de As los sedimentos estudiados (Tabla 4).

Tabla 4. Esquema Manful (Manful, 1992)

Fracción	Condiciones de extracción
As fácilmente soluble	30mL H ₂ O, 12h
As asociado con oxihidróxidos de Al	30mL NH ₄ F 0,5M (pH=8,2), 12h
Arseniato no ocluido asociado a superficies de minerales de Fe	NaOH 0,1M, 30mL, 12 h
As ocluido en oxihidróxidos de Fe y Mn	30mL citrato sódico 0,5M y 2,5mL NaHCO ₃ 1M con adición de 0,5g Na ₂ S ₂ O ₄ ·2H ₂ O, 15 min., 85 °C
Oxidable: asociada a material orgánica y sulfuros	20mL H ₂ O ₂ 8,8M (to pH 2 with HNO ₃), 85 °C redisolver con 30mL HNO ₃ 0,02M, 12h
As coprecipitado con minerales refractarios	Digestión ácida en horno microondas: 2,5mL HCl + 7,5mL HNO ₃ + 6mL HF

Coincidiendo con el estudio BCR, se observó una mayor movilidad en las muestras de La Soterraña, pero la mayor especificidad permitió detectar la posible presencia de arseniatos de calcio en la fracción más móvil (Figura 5B). Además, demostró la predominancia de asociaciones de As con oxihidróxidos de Fe y Al en La Soterraña, lo que no ocurre en la zona de Los Ruedos. Sin embargo, este método emplea algunos agentes extractantes poco selectivos como el NaOH, incapaz de extraer totalmente el As asociado a superficies de minerales de Fe (fase objetivo), produciéndose además la coextracción de otras fracciones extraíbles a alto pH como oxihidróxidos de Al y la materia húmica y fúlvica que pueden contener concentraciones apreciables de As. La incapacidad de la anterior extracción conduce a una sobreestimación del contenido de As asociado a óxidos cristalinos de Fe en la etapa posterior. Finalmente, la fracción oxidable que emplea H₂O₂ que adolece igualmente de selectividad, condujo a resultados contradictorios cuando se comparaban con los obtenidos en la fracción equivalente del método BCR.

Finalmente estos mismos sedimentos fueron sometidos a un esquema desarrollado específicamente para estudiar el contenido de As en áreas mineras (Larios *et al.*, 2013a). Este método somete la muestra a un subfraccionamiento más profundo, aplicando extracciones selectivas a las principales fases que determinan las asociaciones de As en los sedimentos estudiados (Tabla 5).

Este método coincidió en la mayor movilidad encontrada de As en las muestras de La Soterraña pero además, al contrario que las metodologías anteriores, permitió diferenciar entre el As inmediatamente disponible y el As potencialmente movilizable por procesos competitivos de desorción, siendo mayoritario el encontrado en esta última fracción (Figura 5C). Además se hallaron contenidos apreciables de As asociado a materia húmica, lo que no pudo detectarse con el método Manful. En el caso de Los Ruedos, la fracción asociada a oxihidróxidos amorfos de Fe fue mayoritaria, al igual que ocurre con el método anterior, pero los contenidos de As fueron menores al no producirse la coextracción que ocurría con la extracción con NaOH. Igualmente, la alta especificidad permitió determinar de forma apropiada el contenido de As asociado a óxidos cristalinos de Fe, que resultó ser mayor para las muestras de Los Ruedos, lo que es coherente con la mayor presencia de especies cristalinas de Fe en esta área minera.

Tabla 5. Método CIEMAT de extracción selectiva de As (Larios et al., 2013^a)

Fracción	Condiciones de extracción
As fácilmente soluble	30mL H ₂ O, 24h
As fuertemente adsorbido en superficies minerales	40mL Na ₂ HPO ₄ 0,5M (pH=8), 8h
As asociado con oxihidróxidos de Al	30mL NH ₄ F 0,5M (pH=8,2), 15h
As asociado a materia húmica y fúlvica	10mL Na ₄ P ₂ O ₇ 0,1M, 16h
As incorporado a oxihidróxidos amorfos de Fe	20mL oxalato amónico/ácido oxálico 0,2M (pH=3), oscuridad, 2h + 2h
As asociado a oxihidróxidos de Fe débilmente cristalinos	Citrato sódico 0,2M + bicarbonato sódico 0,6M + ácido ascórbico 0,4M (pH=8), 40mL, 21h
As coprecipitado con minerales refractarios	Digestión ácida en horno microondas: 2,5mL HCl + 7,5mL HNO ₃ + 6mL HF

4. CONCLUSIONES

Si bien los estudios de aplicación de metodologías de fraccionamiento secuencial desarrollados en los distritos mineros de mercurio de Asturias han sido limitados en cuanto a número y zonas estudiadas, han demostrado ser útiles para poder evaluar la movilidad del Hg y As en dichas áreas. En general se observa una mayor movilidad y disponibilidad en aquellas áreas donde se ha llevado a cabo el tratamiento del mineral, como ocurre en el área minera de La Soterraña o en El Terronal, ya que la tostación de los minerales conduce a la formación de especies secundarias altamente movilizables, tanto de Hg como de As. Además para ambos elementos se obtiene una información más completa de la situación real cuando se aplican metodologías específicas que conllevan un mayor subfraccionamiento del contenido de estos elementos. Con estas metodologías es posible establecer las asociaciones de Hg y As de forma detallada pudiendo identificar las áreas donde hay un mayor riesgo potencial de liberación y movilización de Hg y As. Esto resulta útil no solo para evaluar de forma apropiada el impacto en el medioambiente circundante, sino también a la hora de plantear actuaciones que pretendan controlar y reducir la liberación de elementos tóxicos al medioambiente, como pueden ser planes de recuperación o encapsulación de los residuos de minería.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Bacon, J. R., Davidson, C. M., 2008. Is there a future for sequential chemical extraction? *Analyst*, 133: 25-46.
- Coston, J. A., Fuller, C. C., Davis, J. A., 1995. Pb²⁺ and Zn²⁺ adsorption by a natural aluminum- and iron-bearing surface coating on an aquifer sand. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(17): 3535-3547.
- Fernández-Martínez, R., Esbrí, J. M., Higuera, P., Rucandio, I., 2019. Comparison of mercury distribution and mobility in soils affected by anthropogenic pollution around chloralkali plants and ancient mining sites. *Science of the Total Environment*, 671: 1066-1076.
- Fernández-Martínez, R., Loredó, J., Ordóñez, A., Rucandio, I., 2014. Mercury availability by operationally defined fractionation in granulometric distributions of soils

- and mine wastes from an abandoned cinnabar mine. *Environmental Science.: Processes & Impacts*, 16(5): 1069-1075.
- Fernández-Martínez, R., Loredó, J., Ordóñez, A., Rucandio, I., 2005. Distribution and mobility of mercury in soils from an old mining area in Mieres, Asturias (Spain). *Science of the Total Environment*, 346: 200-212.
- Gutiérrez Claverol, M., Luque Cabal, C., 1994. *Recursos del subsuelo de Asturias*. Servicio de Publicaciones de la Universidad de Oviedo, 374 p.
- Han, Y., Kingston, H. M., Boylan, H. M., Rahman, G. M., Shah, S., Richter, R. C., Link, D. D., Bhandari, S., 2003. Speciation of mercury in soil and sediment by selective solvent and acid extraction. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 375(3): 428-436.
- Kocman, D., Horvat, M., Kotnik, J., 2004. Mercury fractionation in contaminated soils from the Idrija mercury mine region. *Journal of Environmental Monitoring*, 6(8): 696-703.
- Larios, R., Fernández-Martínez, R., Rucandio, I., 2013a. Assessment of a sequential extraction procedure for arsenic partitioning and application to samples from different pollution sources. *Analytical Methods*, 5(16): 4096-4104.
- Larios, R., Fernández-Martínez, R., Silva, V., Rucandio, I., 2013b. Chemical availability of arsenic and heavy metals in sediments from abandoned cinnabar mine tailings. *Environmental Earth Sciences*, 68(2): 535-546.
- Larios, R., Fernández-Martínez, R., Álvarez, R., Rucandio, I., 2012a. Arsenic pollution and fractionation in sediments and mine waste samples from different mine sites. *Science of the Total Environment*, 431: 426-435.
- Larios, R., Fernández-Martínez, R., Rucandio, I., 2012b. Comparison of three sequential extraction procedures for fractionation of arsenic from highly polluted mining sediments. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 402(9): 2909-2921.
- Loredó J., Ordóñez, A., Álvarez, R., 2006. Environmental impact of toxic metals and metalloids from the Muñon Cimero mercury-mining area (Asturias, Spain). *Journal of Hazardous Materials*, 136(3): 455-467.
- Loredó, J., Álvarez, R., Ordóñez, A., 2005. Release of toxic metals and metalloids from Los Rueldos mercury mine (Asturias, Spain). *Science of the Total Environment*, 340(1-3): 247-260.
- Loredó, J., Ordóñez, A., Baldo, C., García-Iglesias, C. 2003a. Arsenic mobilization from waste piles of the El Terronal mine, Asturias, Spain. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 3(3): 229-237.
- Loredó, J., Pereira, A., Ordóñez, A., 2003b. Untreated abandoned mercury mining works in a scenic area of Asturias (Spain). *Environmental International*, 29(4): 481-491.
- Loredó, J., Ordóñez, A., Rodríguez, J. R., Baldo, C., García-Iglesias, J. 1999. Geochemical characterisation of mercury mining spoil heaps in the area of Mieres (Asturias, northern Spain). *Journal of Geochemical Exploration*, 67(1-3): 377-390.
- Luque, C., 1992. El mercurio en la Cordillera Cantábrica. En: *Recursos minerales de España. García Guinea, J. y Martínez Frías, J.* (Coords.). C.S.I.C. Textos Universitarios n.º 15, pp. 803-826. Madrid.
- Manful, G., 1992. *Occurrence and ecochemical behavior of arsenic in a gold melter impacted area in Ghana*. Tesis doctoral inédita. Centrum voor milieusaneringen aan du RUG, Universidad de Gante, Bélgica, 172 p.
- O'Connor, D., Hou, D., Ok, Y. S., Mulder, J., Luan, L., Wu, Q., Wang, S., Tack, F.M.G., Rinklebe, J., 2019. Mercury speciation, transformation, and transportation in soils, atmospheric flux, and implications for risk management: A critical review. *Environmental International*, 146: 747-761.
- Silva, V., Loredó, J., Fernández-Martínez, R., Larios, R., Ordóñez, A., Gómez, B., Rucandio, I., 2014. Arsenic partitioning among particle-size fractions of mine wastes

- and stream sediments from cinnabar mining districts. *Environmental Geochemistry and Health*, 36(5): 831-843.
- Templeton, D. M., Ariese, F., Cornelis, R., Dinelsson L. G., Muntau, H., Van Leeuwen, H.P., 2000 Guidelines for terms related to chemical speciation and fractionation of elements. Definitions, structural aspects and methodological approaches (IUPAC Recommendations 2000). *Pure and Applied Chemistry*, 72(8): 1453-1470.
- Wiese, S. B. O., Bubb, J. M., Lester, J. M., 1995. The significance of sediment metal concentrations in two eroding Essex salt marshes. *Marine Pollution Bulletin*, 30(3): 190-199.