



Universidad de Oviedo



**DETERMINACIÓN DE CONTENIDO EN ARSÉNICO EN LIXIVIADOS DE
LAS ESCOMBRERAS DE LAS MINAS DE MERCURIO DE LA ZONA
NOROCCIDENTAL DE POLA DE LENA.**

**Un estudio sistemático de lixiviados, entre diciembre 2022 y abril
2023, en Maramuñiz, La Soterraña y Brañalamosa.**

Trabajo Fin de Máster

**MÁSTER EN RECURSOS GEOLÓGICOS E INGENIERÍA GEOLÓGICA.
UNIVERSIDAD DE OVIEDO.**

NOEMÍ GUALLAR MACHÍN

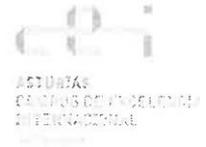
Tutora: María de los Ángeles Fernández González.
Cotutora: Begoña Fernández Pérez.

JUNIO 2023



Máster en Recursos Geológicos e Ingeniería Geológica

Universidad de Oviedo



D. Noemí Guallar Machín, autor del Trabajo Fin de Máster titulado "Determinación de contenido en arsénico en lixiviados de las escombreras de las minas de mercurio de la zona noroccidental de Pola de Lena. Un estudio sistemático de lixiviados, entre diciembre de 2022 y abril de 2023, en Maramuñiz, La Soterraña y Brañalamosa", confirma que es un trabajo original y solicita su presentación en el Máster Universitario Recursos Geológicos e Ingeniería Geológica de la Universidad de Oviedo.

En Oviedo, a 06 de junio de 2023

Fdo. Noemí Guallar Machín

La Dra. María de los Ángeles Fernández González profesora titular de la Universidad de Oviedo en el departamento de geología y la Dra. Begoña Fernández Pérez, profesora Titular de la Universidad de Oviedo en el departamento de ciencia de los materiales e investigación metalúrgica, confirma/n que ha/n tutelado el trabajo "Determinación de contenido en arsénico en lixiviados de las escombreras de las minas de mercurio de la zona noroccidental de Pola de Lena. Un estudio sistemático de lixiviados, entre diciembre de 2022 y abril de 2023, en Maramuñiz, La Soterraña y Brañalamosa", realizado por Dña. Noemí Guallar Machín, y autoriza/n su presentación y defensa como Trabajo Fin de

Máster en el Máster Universitario en Recursos Geológicos e Ingeniería Geológica de la Universidad de Oviedo.

En Oviedo, a 06 de junio de 2023

Fdo. María de los Ángeles Fernández González

Fdo. Begoña Fernández Pérez

ÍNDICE

Resumen.....	1
Abstrac.....	1
1. INTRODUCCIÓN	2
1.1 Objetivos y estructura del trabajo.....	3
1.2 Contexto geográfico.....	5
1.3 Contexto geológico.....	11
1.4. Historia de la minería del mercurio en Asturias.....	16
2. METODOLOGIA.....	20
2.1 Cartografía y georreferencia de las escombreras mediante GIS.....	20
2.2 Selección de puntos de muestreo y toma de muestras.....	21
2.3 Lixiviados <i>ex situ</i>	27
2.4 Análisis de las muestras.....	28
2.5 Modelización geoquímica.....	30
2.6 Cálculos de agua de percolación meteorológica.....	31
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	32
3.1 Cartografía de las escombreras en la actualidad.....	32
3.2 Análisis químicos.....	34
3.3 Modelización con Phreeqc.....	37
3.4 Lluvia útil en el periodo de muestreo.....	38
4. DISCUSIÓN GENERAL.....	39
5. CONCLUSIÓN	42
6. BIBLIOGRAFÍA	44

Resumen.

Este Trabajo de Fin de Máster (TFM) se centra en la evaluación del estado actual de las escombreras de antiguas minas de mercurio en Asturias, con énfasis en su potencial contaminante por arsénico. Se examinan tres minas específicas, Brañalamosa, Maramuñiz y La Soterraña y se lleva a cabo un análisis detallado de las características geológicas e históricas de los yacimientos. Se recogen muestras de aguas lixiviadas de las escombreras y se analizan para determinar la presencia de arsénico. Además, se realiza una comparación con datos históricos y se emplea modelización geoquímica que nos permite determinar la capacidad de la distribución de especies en el agua y detectar la presencia de fases que podrían precipitar. Los resultados revelan una alta contaminación por arsénico, principalmente en La Soterraña, lo cual indica la necesidad de llevar a cabo proyectos de remediación en estas áreas. Este TFM proporciona una visión integral de la problemática de las escombreras mineras abandonadas y destaca la importancia de proteger el medio ambiente y la salud pública mediante acciones de descontaminación. Los hallazgos y conclusiones de este estudio contribuirán a la gestión adecuada de estas áreas mineras en Asturias.

Abstrac.

This TFM focuses on the evaluation of the current state of old mercury mine dumps in Asturias, with emphasis on their arsenic contamination potential. Three specific mines, Brañalamosa, Maramuñiz and La Soterraña, are examined and a detailed analysis of the geological and historical characteristics of the deposits is carried out. Samples of water leached from the tailings dumps are collected and analyzed for arsenic. In addition, is made a comparative with historical data and geochemical modeling is used to determine the capacity of the species distribution in the water and to detect the presence of phases that could precipitate. The results reveal high arsenic contamination, mainly in La Soterraña, which indicates the need to carry out remediation projects in these areas. This TFM provides a comprehensive view of the problem of abandoned mine dumps and highlights the importance of protecting the environment and public health through decontamination actions. The findings and conclusions of this study will contribute to the proper management of these mining areas in Asturias.

1. INTRODUCCIÓN

La minería ha sido durante siglos un sector clave de la economía y una seña de identidad de Asturias. La enorme trascendencia de las minas de carbón que la convirtió en la que fue la mayor área minera de España, principalmente en la segunda mitad del siglo XX, no puede oscurecer la importancia que también ha tenido la minería de los recursos metálicos en esta región. En la actualidad, a excepción del oro, la explotación de los muchos recursos metálicos de Asturias está inactiva, a la espera de condiciones más favorables. Esta riqueza alcanza a una gran diversidad de metales: manganeso, hierro, cobre, plomo, zinc, cobalto, níquel, wolframio, estaño, molibdeno, antimonio arsénico y, muy especialmente, mercurio. Asturias ha sido el segundo productor de España de mercurio, después de Almadén, y llegó a producir el 5% del mercurio a nivel mundial a finales de los años 60 del siglo pasado. Sin embargo, la fuerte caída del precio de ese metal llevó al cierre paulatino de todas las explotaciones y la última mina, La Soterraña, cesó su actividad en 1974.

Como consecuencia de esta intensa actividad minera del pasado, los restos de las antiguas labores mineras, como bocaminas, escombreras, pilas de acopio o instalaciones abandonadas, son muy abundantes en la región. En el caso particular de las minas de mercurio, la mayoría de las explotaciones entran en la categoría de “minas huérfanas”; es decir, no existen responsables que tengan la capacidad para llevar a cabo una remediación, aunque posiblemente puedan causar un impacto ambiental o incluso daño a la salud o la seguridad de las personas. De hecho, algunas de ellas como La Peña, El Terronal (ambas en Mieres), o La Soterraña (en Lena) están reconocidas como una importante fuente de contaminación local. No obstante, hay que destacar que la mina de La Soterraña es un foco de preocupación para la administración asturiana y sí se han desarrollado, y en la actualidad siguen en curso, varios proyectos de remediación y de investigación que actúan sobre la escombrera y las instalaciones abandonadas.

Como se muestra en la figura 1.1, la distribución de los yacimientos de mercurio en Asturias se hace en cuatro distritos: Somiedo, Cuenca Carbonífera Central, Beleño-Ribadesella y Picos de Europa. Excepto los yacimientos de este último distrito que presenta señas particulares, las características y la génesis de todos ellos son similares: (i) se relacionan con fracturas, pliegues y cabalgamientos que afectan a materiales paleozoicos y (ii) se encajan en materiales carbonatados.

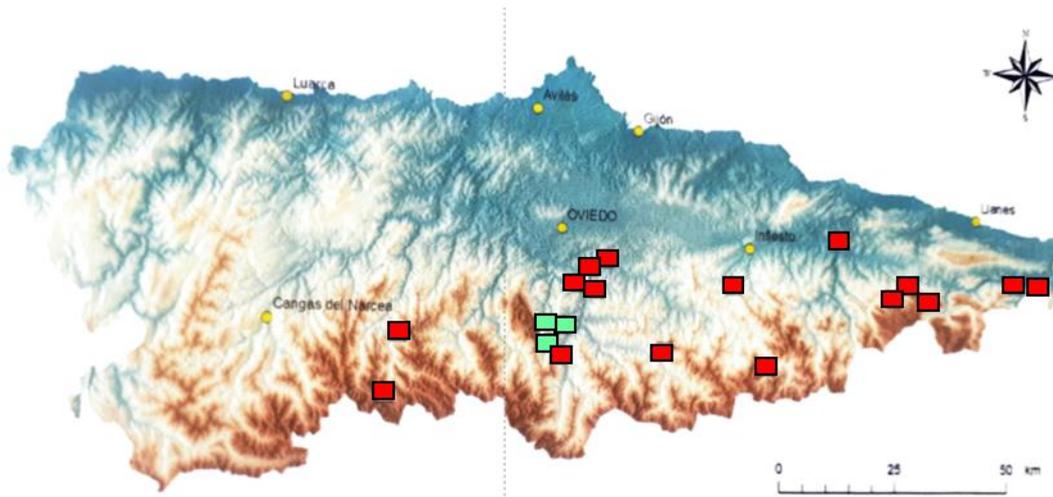


Figura 1.1: Localización de los yacimientos de mercurio en Asturias. Se han indicado con color verde los tres que han sido objeto de estudio en este trabajo (Modificado de Luque Cabal y Gutiérrez Claverol, 2010).

Las minas que han sido objeto de estudio en este trabajo pertenecen al distrito de la Cuenca Carbonífera Central, específicamente en los que Luque (1985) indica como pertenecientes a la “Zona Noroccidental de la Pola de Lena” y que incluye tres mineralizaciones que han sido objeto de desarrollo minero: Muñón Cimero o La Soterraña, Brañalamosa y Maramuñiz. En todas ellas, como en la práctica totalidad de las mineralizaciones de mercurio de Asturias, existe una fuerte anomalía geoquímica en arsénico, que fue también explotado en su día como subproducto, y que ha dejado una fuerte contaminación en las escombreras (Marques, 2020), especialmente preocupante por la condición de orfandad de las minas.

1.1 Objetivos y estructura del trabajo

El objetivo general de este Trabajo de Fin de Máster es conocer el estado actual de las escombreras existentes en las mineralizaciones seleccionadas como posible fuente de contaminación de las aguas naturales por arsénico. Para acometer este objetivo, se han definido una serie de objetivos específicos:

1. Revisar el contexto geológico y la historia de la minería de los yacimientos estudiados que permitan establecer puntos de muestreo adecuados.
2. Examinar las aguas lixiviadas naturalmente de las escombreras de las minas seleccionadas durante un periodo de tiempo para conocer si contienen arsénico.

3. Comparar la situación actual con los datos históricos disponibles para tratar de comprender la evolución en cuanto a la peligrosidad de las escombreras como fuente de arsénico.
4. Estimar mediante modelización, las condiciones en las que el arsénico lixiviado podría dar lugar a fases de neformación en la escombrera que potencialmente concentrarían arsénico en algunos puntos de la misma.

El desarrollo de las actividades para alcanzar o para avanzar en la medida de lo posible en estos objetivos, define la estructura del trabajo. En esta introducción se incluyen los aspectos más relevantes de una revisión bibliográfica sobre el contexto geográfico, geológico y la génesis de los yacimientos estudiados. Se añaden algunos aspectos sobre la trayectoria de las minas, que aportan información sobre la localización de las escombreras, su composición y antigüedad. Las numerosas salidas de campo que se han realizado para el muestreo han permitido cotejar la información de la bibliografía y puntualizar algunas cuestiones que se incluyen en el texto.

A continuación, se explica la metodología del estudio llevado a cabo sobre las escombreras. En este punto se incluyen los criterios para la selección de los puntos y los tiempos de muestreo, los protocolos en la recogida de los lixiviados, las técnicas de análisis, el tratamiento de los datos y, por último, los parámetros de modelización geoquímica.

El siguiente apartado presenta los resultados de la investigación y una breve discusión de cada uno, enfocada hacia los objetivos específicos que se pretende cubrir.

Finalmente, se incluye una discusión global y las conclusiones principales del trabajo.

1.2 Contexto geográfico.

Las antiguas minas objeto de estudio se encuentran en el concejo de Lena (Principado de Asturias), que limita al norte con el concejo de Mieres, al sur con la provincia de León, al este con el concejo de Aller y al oeste con los concejos de Riosa y Quirós. Concretamente, como se muestra en la figura 1.2, las mineralizaciones se sitúan cerca del extremo norte del municipio; la de Brañalamosa en la parroquia de Muñón Fondero y las de La Soterraña y Maramuñiz en la de Muñón Cimero.



Figura 1.2: Situación geográfica del concejo de Pola de Lena en el Principado de Asturias (a). Subdivisiones del concejo de Pola de Lena, se han señalado las dos en las que se localizan las escombreras estudiadas (b).

Bramañalosa: Se encuentra próxima a la aldea del mismo nombre. Se accede al lugar por la pista asfaltada y bien señalizada que lleva a la aldea y que se toma en la carretera AS-231 en el pueblo de Muñón Fondero, a poco más de un kilómetro de la capital de concejo, Pola de Lena. La pista discurre por la margen izquierda del arroyo Brañalamosa y las labores mineras se desarrollaron en ambas márgenes, en cotas próximas y superiores a las de arroyo. Las labores de la zona norte se encuentran colapsadas e inaccesibles. Las escombreras se han extendido para rellenar fincas de pasto o reparar caminos, por lo que hoy apenas se reconocen en el campo. Sobre la ladera en la que se desarrollaban las labores de la zona sur ($43^{\circ}10'07.0''N$ $5^{\circ}51'34.3''W$) se ha extendido el hayedo, pero se reconoce la escombrera junto al cauce del arroyo. Durante el tiempo en el que la explotación estuvo activa se vertía incluso sobre el mismo arroyo para que los materiales fueran arrastrados en la época de crecidas. Las galerías de

la mina que persisten están abiertas, son transitables con precauciones y también se reconoce el pozo vertical y algunos otros restos que han quedado abandonados en el interior, como tolvas, vagonetas o una canalización. La fotografía satelital de la figura 1.3 muestra el lugar donde se encontraban las labores de esta zona y la escombrera. En la imagen se ha localizado la aldea de Brañalamosa y el arroyo del mismo nombre y la pista de acceso puede distinguirse claramente. La imagen de la figura 1.4 es una fotografía en campo del lugar.



Figura 1.3: Imagen satelital (de Google Maps) del lugar donde se encuentra la escombrera de Brañalamosa Sur.



Figura 1.4: Entrada a la galería inferior de la mina (a) y escombrera junto al arroyo cubierta de vegetación (b).

Maramuñiz: La explotación se localiza aproximadamente a un kilómetro al oeste del pueblo de Maramuñiz, en el paraje conocido como Mirión. Aunque existieron en los tiempos de actividad minera buenos caminos de acceso desde el pueblo de Maramuñiz, en la actualidad están cerrados por la vegetación y el acceso debe hacerse por el camino As Pr-80 al que se llega por la carretera As-231, unos 200 metros antes de llegar al collado de El Cordal, desde la localidad de Pola de Lena. La pista debe seguirse hasta las majadas de Mirión desde donde se accede a pie descendiendo por la ladera hacia el suroeste, atravesando unos 300 metros de prados bien conservados, hasta los lugares de explotación. En la zona, que se encuentra a unos 800 m de altitud, hubo en su día varios puntos de pequeñas labores, el principal de los cuales generó la escombrera objeto de estudio en este trabajo ($43^{\circ}10'43.6''N$ $5^{\circ}52'11.2''W$) y se señala en la figura 1.5. Las galerías, que aún se reconocen, han sido cegadas con escombros para evitar incidentes con el ganado. Otros signos de la antigua actividad minera, como pequeñas zanjas y calicatas, son apenas perceptibles en el paisaje, aunque sí se conservan restos de antiguas instalaciones hoy inutilizados, que se muestran en la fotografía de la figura 1.6a. La escombrera, de unos $3500m^2$ está escasamente recubierta de vegetación y se reconoce bien en el campo, como se muestra en la figura 1.6b.

En la zona de menor cota de la escombrera, un pequeño arroyo que aporta sus aguas al Reguero de la Barraca, recogería eventualmente los lixiviados.



Figura 1.5: Imagen satelital (de Google Maps) del lugar donde se encuentra la escombrera de Maramuñiz.

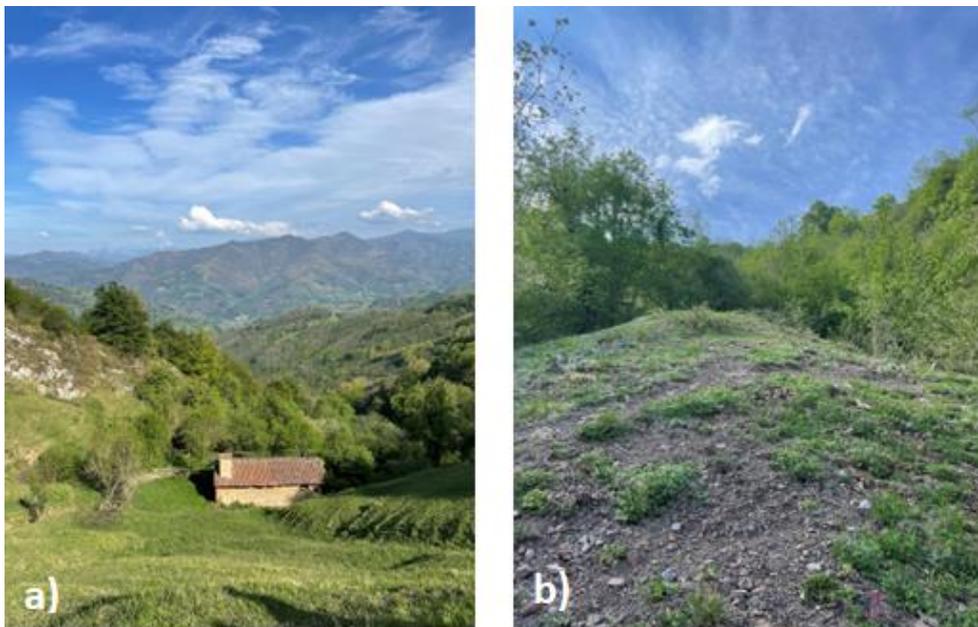


Figura 1.6: Lugar donde se encontraban los restos de las antiguas labores principales de Maramuñiz y quedan restos de instalaciones (a) y se reconoce bien la escombrera, sobre la que la vegetación se distingue con dificultad (b).

La Soterraña: La antigua mina, los abundantes restos de las instalaciones y la impresionante escombrera se encuentran aproximadamente a unos 500 metros del pueblo Muñón Cimero, concretamente en la ladera suroeste del monte Campusas, justamente al lado de la carretera As-231. Es la explotación más importante de mercurio de la zona, tanto por el volumen de material extraído, como por el extenso periodo de explotación. La escombrera es muy voluminosa (43°11'31.6"N 5°50'37.7"W) y perfectamente reconocible en el campo y las imágenes satelitales como se muestra en la figura 1.7.

Pegado a la escombrera, por el oeste, circula un pequeño curso de agua que desemboca en el Arroyo de Muñón unos 500 metros más abajo. Los lixiviados de la escombrera corren permanentemente junto con el agua de una canalización por la cuneta de la carretera y acaban vertiéndose en este pequeño arroyo.

Como puede apreciarse en las fotografías de la figura 1.8a, la escombrera es muy heterogénea, no tiene apenas vegetación, recurrentemente aparecen llamativas eflorescencias blancas más o menos efímeras. Desafortunadamente, en los primeros años después del cese de la explotación, la escombrera fue parcialmente movilizada sin control, por lo que una parte de sus materiales se encuentran dispersos por diferentes puntos indeterminados de la parroquia. Además, también fue aprovechada como material de base en la construcción de la autopista del Huerna (AP-66) en los años ochenta del siglo XX.

La figura 1.8 muestra el aspecto en el campo de la escombrera y de las instalaciones abandonadas. En este lugar se desarrolla un proyecto de remediación y descontaminación (SUBproducts4LIFE) financiado por la Unión Europea. El lugar está fuertemente contaminado y en la zona de las instalaciones está prohibido el acceso. Sin embargo, a pesar de la peligrosidad de la escombrera, se accede a ella sin restricciones ni señales de aviso.



Figura 1.7: Imagen satelital (de Google Maps) del lugar donde se encuentra la antigua mina de la Soterraña, en la que se ve la escombrera y las ruinas de las instalaciones.



Figura 1.8: Aspecto de la escombrera de la antigua mina de La Soterraña (a) y de las instalaciones donde, entre otras labores, se realizaba la metalurgia (b).

1.3 Contexto geológico.

Los yacimientos de mercurio asturianos de la Cuenca Carbonífera Central se asocian frecuentemente a fallas aproximadamente NNE-SSO (como la falla de Pajares de acuerdo con la denominación de Alonso et al. 2009) que son frecuentes en la zona más occidental de este sector, muy cerca del límite con la región de Pliegues y Mantos. La alineación de los yacimientos en esta dirección se aprecia bien en la figura 1.1. Se ha destacado también (Luque Cabal y Gutiérrez Claverol, 2010) la relevancia que puede tener otro sistema de fallas de dirección predominante E-W, como la falla del Aramo, puesto que en muchas ocasiones los yacimientos de este sector se localizan en la confluencia de los dos sistemas. Habitualmente, se ha considerado que estos son de carácter epitermal tardihercínico (Luque et al., 1989). No obstante, la determinación de las edades de algunos yacimientos de la Cordillera Cantábrica está actualmente en revisión y algunos yacimientos que tradicionalmente se han datado como tardihercínicos, han sido datados como jurásico-cretácicos por métodos radiométricos (Granado et al., 2023)

En los yacimientos que han sido objeto de estudio, los materiales en los que se encuentra la mineralización son carboníferos, del Grupo Lena, que está constituido por secuencias de areniscas y algunas lutitas con niveles carbonatados entre los que también hay algún nivel de carbón.

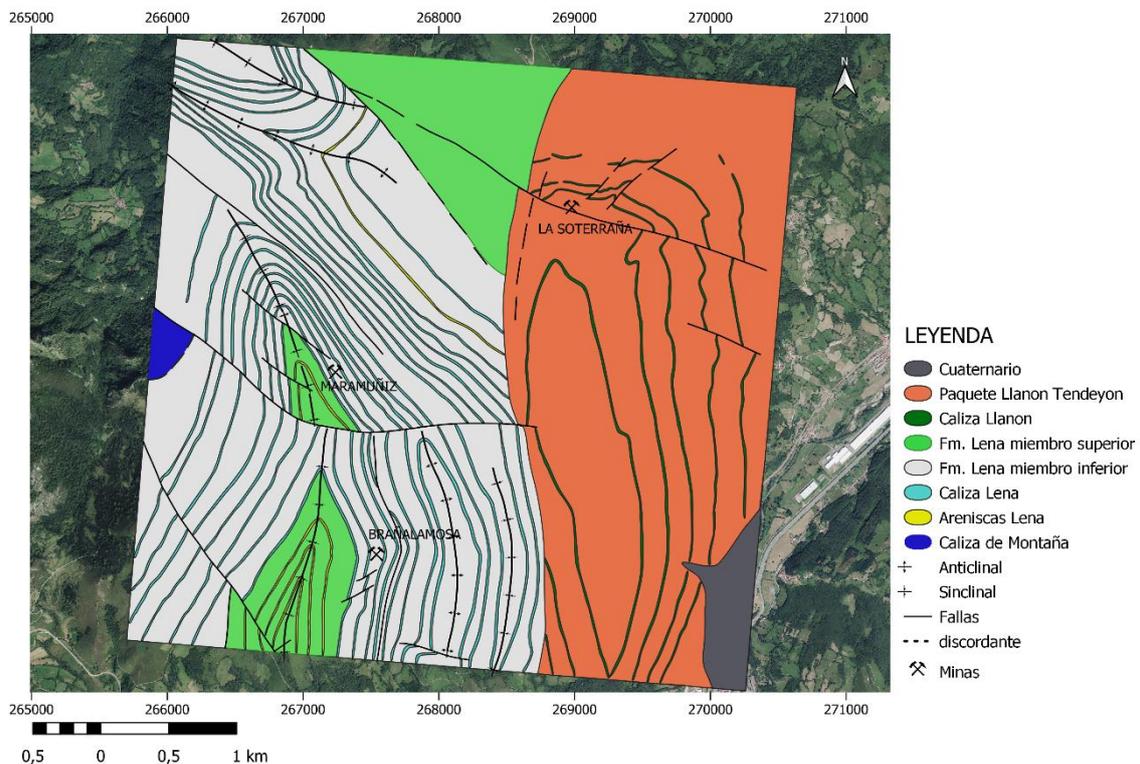


Figura 1.9: Mapa geológico de la zona de estudio (modificado Luque, 1985).

Brañalamosa: La mineralización se encuentra en el flanco E del sinclinal Ablanedo-Miri6n, claramente identificable en la cartografía con una direcci6n aproximada N-S. La figura 1.10 muestra parte del mapa geol6gico de la zona donde se ha se~alado la posici6n del yacimiento.

Los materiales en los que se encuentra la mineralizaci6n son del carbonífero superior, principalmente en los niveles carbonáticos del citado grupo Lena. Estos bancos de carbonato de color gris oscuro son, en esta localidad, más bien masivos o con estratificaci6n ondulante. En la base pueden presentar niveles lutíticos de materia orgánica carbonosa. La red de diaclasas rellenas de caliza es intensa. En algunos puntos se reconocen bien como crestones entre otros bancos más potentes de areniscas de tamaño de grano medio (0.1mm), de color amarillento y muy diaclasadas (Luque, 1985).

La mineralizaci6n de mercurio de Brañalamosa sur que dio lugar a la escombrera estudiada estuvo muy restringida a una columna casi vertical incluida en un nivel carbonatado y de lutitas carbonosas, muy próximo a una fractura E-W. La intensa fracturaci6n de los materiales y la recristalizaci6n en filoncillos daba un aspecto brechoide a la mineralizaci6n en la caliza, donde el cinabrio aparecía frecuentemente en el contacto entre la roca y la calcita recristalizada. En las areniscas circundantes también podía apreciarse cierta diseminaci6n de cinabrio. Adem6s, se cita en la bibliografía la existencia de otros sulfuros como pirita, calcopirita, marcasita y rejalgar (Luque, 1985). En el estado actual de la explotaci6n, la mineralizaci6n no es ya distinguible de visu en el campo ni dentro de las galerías que quedan accesibles. En la inspecci6n en el campo de la escombrera, muy recubierta por vegetaci6n, tampoco se han encontrado muestras de sulfuros que puedan detectarse a simple vista o con lupa de mano.

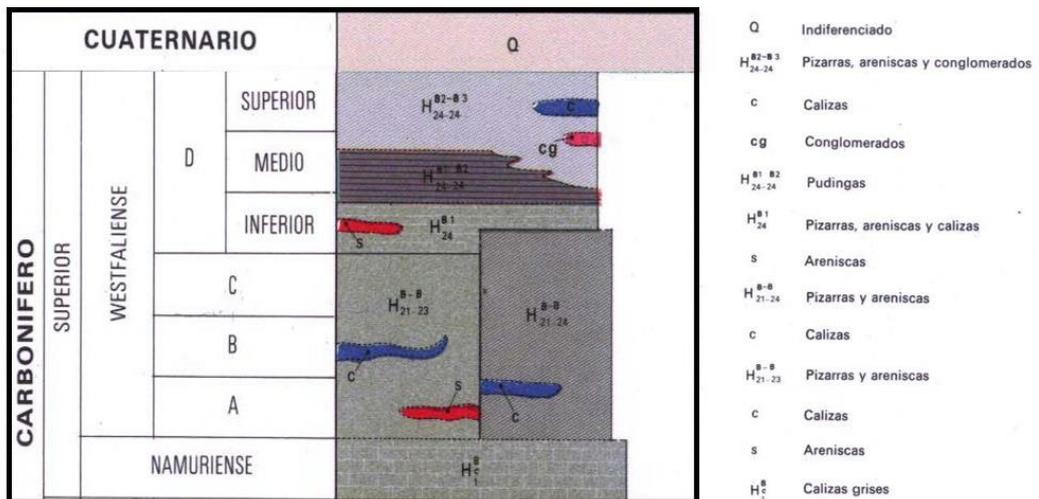
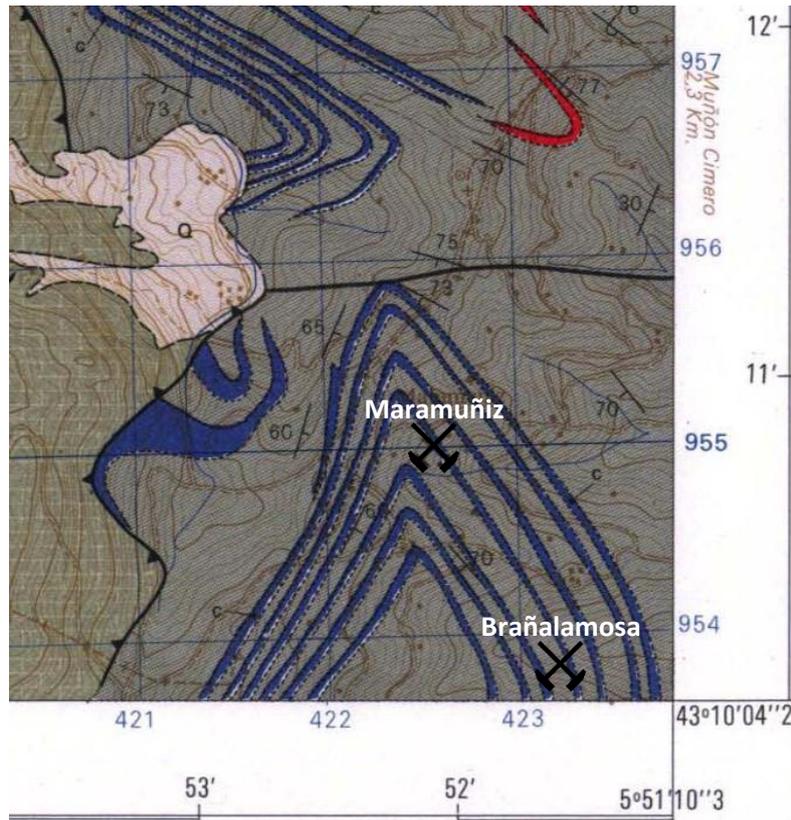


Figura 1.10: Parte de la hoja de PROAZA (52) de la serie 2 del MAGNA donde se ha señalado la posición de las antiguas minas de Brañalamosa y Maramuñiz.

Maramuñiz: La mineralización se encuentra en el mismo flanco E del sinclinal Ablanedo-Mirión, pero ya en la zona próxima al cierre. Tanto los materiales como la forma de presentarse en ellos las mineralizaciones son muy similares a lo descrito para Brañalamosa. También son similares las características estructurales, puesto que a la dirección dominante de las fallas NNE-SSO en

esta zona, se encuentra asociada a la mineralización una falla de dirección aproximada E-O, subparalela con la falla del Aramo que aparece en la cartografía de la figura 1.9. El intenso diaclasado y el aspecto brechoide de la mineralización, que son consecuencia de esta complejidad estructural, son otros rasgos comunes con Brañalamosa. La diferencia más notable es la intensa dolomitización que se observa aquí en algunos niveles de la caliza, que aportan porosidad irregular en la que hay, en algunos huecos, pequeñas cantidades cinabrio (Luque, 1985).

En el estado actual del yacimiento no hay apenas afloramientos en los que la mineralización de sulfuros sea apreciable de visu, ni tampoco se han encontrado restos de los mismos en la inspección de la escombrera que puedan observarse con lupa de mano en el campo.

La Soterraña: Las características geológicas del lugar donde se encuentra la mina de La Soterraña son complejas. La estructura principal es el anticlinal de Muñón, de dirección aproximada N-S que está afectado en su flanco W por dos sistemas de fallas de direcciones NE-SW y E-W que coincide, este último, con la falla del Aramo. Superpuesta a la estructura anticlinal principal las labores mineras revelaron en su momento la existencia de numerosos pliegues longitudinales y transversales y con diversa inclinación de sus ejes, no cartografiables a partir de los afloramientos (Luque, 1985).

La figura 1.11 muestra parte del mapa geológico de la zona. La continuidad de los niveles de caliza es menor, por lo que la estructura del anticlinal no es tan evidente en la cartografía como en el caso anterior.

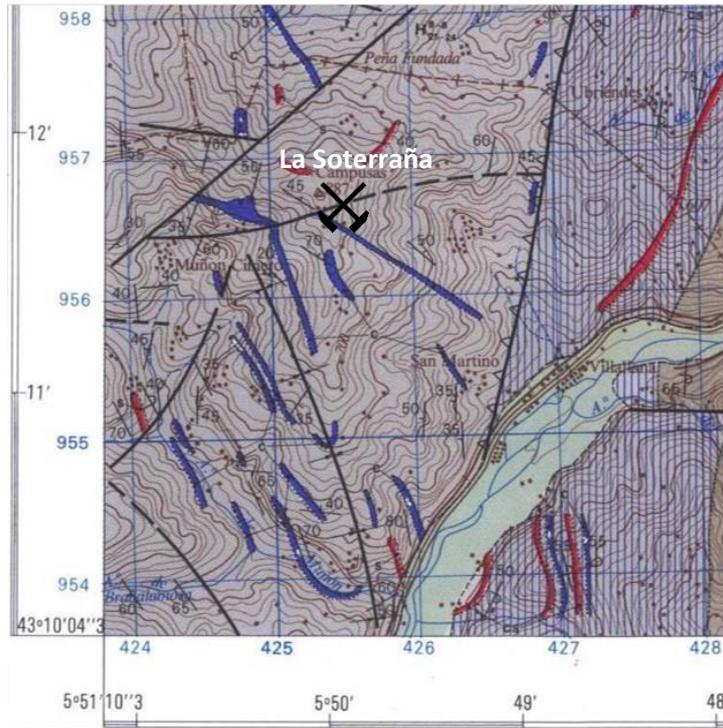


Figura 1.11: Parte de la hoja de MIERES (53) de la serie 2 del MAGNA donde se ha señalado la posición de la antigua mina de La Soterraña. Para la leyenda, consultar la figura 10.

Como en los casos anteriores, la mineralización se asocia con dos bancos de caliza principalmente, uno de 16 y otro de 30 metros de potencia, separados por materiales lutíticos de unos 18 metros de potencia y algunas capas de carbón de tamaño centimétrico. La complejidad estructural y la intensa fracturación se han reconocido, junto con el innegable control litológico, como un factor importante en el emplazamiento de la mineralización. Se citan en la bibliografía (Luque, 1985) acumulaciones lenticulares e irregulares de cinabrio y rejalgar con secciones de hasta 25 m² y también pequeños filones rellenando fracturas y diseminaciones en la caliza (Luque, 1985).

La Soterraña es, con diferencia, el principal yacimiento de la zona y, además de cinabrio, se cita en la bibliografía que en el yacimiento hay rejalgar, oropimente, pirita y marcasita. En la actualidad, el acceso a las zonas de la antigua explotación y sus inmediaciones está prohibido y el acceso a la escombrera es peligroso.

1.4. Historia de la minería del mercurio en Asturias.

El siguiente apartado no pretende hacer una revisión exhaustiva sobre los datos históricos referentes a la explotación del mercurio en Asturias, ni en la zona de Lena o ni en los yacimientos estudiados. Existen en la bibliografía excelentes y muy extensas revisiones de todo ello (ver, por ejemplo, Luque Cabal y Gutiérrez Claverol, 2010 y la larga lista de referencias que incluye). Por el contrario, la intención aquí es repasar sucintamente algunos datos históricos que, además de ilustrar sobre este aspecto, han aportado criterios, junto con otros parámetros, para la selección de los puntos de muestreo.

Existen en diversos yacimientos asturianos evidencias arqueológicas que indican que el mercurio fue explotado aquí ya en la época romana. Además de las citas de la época que hacen referencia a Asturias como muy rica en azogue, tanto en la zona de Mieres como en la de Lena, se han documentado labores que los informes de las explotaciones modernas, del siglo XVIII en adelante, citan como galerías, socavones o pozos “muy antiguos” o “ancestrales”. El hallazgo de monedas romanas y de herramientas mineras identificadas como de esta época, aporta pruebas inequívocas en este sentido.

Aunque probablemente la explotación de mercurio continuaría de forma más o menos intermitente en los siglos posteriores, no hay apenas referencias históricas escritas sobre la actividad minera de mercurio, al igual que sucede con otros metales, en la región.

Sin embargo, con el desarrollo de la minería moderna y la llegada a Asturias de diversas compañías mineras y la creación incluso de compañías locales, a partir del siglo XVIII la documentación es muy abundante. El conocimiento geológico, mineralógico, metalúrgico e ingenieril en su sentido más amplio se desarrolló enormemente, hasta el punto de que la información puede llegar a ser abrumadora y a veces confusa, por la abundancia de minas y pozos que cambian frecuentemente de nombre, compañías que aparecen y desaparecen, labores que se desarrollan y documentan bien, pero a un ritmo vertiginoso. Se repasa a continuación lo que principalmente sucedió en las tres minas estudiadas en este trabajo. Las trayectorias están muy vinculadas, puesto que las compañías mineras que las explotaron fueron muchas veces las mismas y, a su vez, las mismas que explotaron otros yacimientos de mercurio de la Cuenca Carbonífera Central. Además, los tres yacimientos tuvieron que enfrentarse a los mismos problemas de aislamiento geográfico y a las mismas vicisitudes económicas y técnicas. En cualquier caso, las dimensiones del yacimiento de La Soterraña eclipsan a los otros yacimientos mercúricos de Lena.

Brañalamosa: Las primeras labores mineras de la época moderna datan de mediados del siglo XIX, en la zona sur del yacimiento, que es la que ha sido objeto de este estudio. Durante el primer medio siglo las labores fueron intermitentes. La explotación se inició en la zona de mayor cota, donde afloran bien los crestones de caliza de unos 10 metros de potencia. Solo en los primeros años del siglo XX las prospecciones identificaron la verdadera entidad del yacimiento y animaron a la construcción de instalaciones modernas de metalurgia en esta localidad. Las labores de estas prospecciones, consistentes en zanjas y calicatas se identifican en el campo a pesar de la extensa masa forestal.

Tras la guerra civil, a mediados ya del siglo XX, la mina vivió su época dorada, en la que se llegó a perforar un pozo con hasta tres niveles sobre el afloramiento. Dos de las galerías, las de menor cota y más próximas al arroyo de Brañalamosa, son las que se citan más arriba. A pesar de las pequeñas dimensiones del yacimiento, para las labores se contó con los medios técnicos más modernos. Sin embargo, para la optimización de las labores de metalurgia, las instalaciones de Brañalamosa se abandonaron y el cinabrio extraído se comenzó a tratar en la planta de La Soterraña, donde se documenta el buen rendimiento por la pobreza relativa en arsénico.

El agotamiento de las reservas del yacimiento a finales de los años sesenta llevó al cierre definitivo de la mina en 1972. El abandono fue radical, sin que se haya hecho una restauración o seguimiento de las escombreras ni del pozo o las galerías, que permanecen abiertas y sin señalizar y en las que incluso hay vagonetas y maquinaria abandonada.

Maramuñiz: Las labores modernas en este yacimiento documentaron labores mineras probablemente romanas. Las prospecciones llevadas a cabo a mediados del siglo XIX animaron incluso a la construcción de una pequeña instalación metalúrgica que, sin embargo, estuvo en funcionamiento muy pocos años. A finales de siglo, la similitud del yacimiento con La Soterraña permitió la aplicación del mismo sistema de explotación. Aunque la mina cerró definitivamente en 1973 y se llegó a calar un pozo de más de 80 metros, durante los más de cien años de explotación, la actividad fue siempre muy intermitente, con una plantilla muy reducida a veces subsidiaria de La Soterraña, en algunos periodos bastante deficitaria o estacional y siempre lastrada por una situación geográfica complicada que requería grandes inversiones. Tras el cierre, los pozos y galerías se cegaron a veces de manera precaria y la escombrera se abandonó sin ningún tratamiento.

La Soterraña: Como se ha comentado, la mina de La Soterraña es la de mayor entidad de la zona y la que ha tenido una trayectoria más compleja. Como en los casos anteriores, las primeras labores documentadas de la época moderna datan de mediados del siglo XIX, que hablan de un yacimiento de reservas que se estiman cada vez mayores a medida que se progresa en la explotación. Las labores en superficie, que se desarrollaron en las cotas más altas donde la presencia de las menas de mercurio y arsénico era muy evidente, fueron dando paso a labores de interior con las que se descubrieron nuevos cuerpos mineralizados. Pronto se llegaron a perforar pozos de más de 30 metros que iban revelando las auténticas dimensiones del yacimiento. Este descubrimiento fue clave para que las labores de prospección se multiplicaran en diferentes partes del concejo.

La entidad de la mina no hizo más que aumentar a lo largo de las siguientes décadas. Los pozos alcanzaron profundidades de más de 200 metros a principios del siglo XX y las labores nuevas más antiguas se iban conectando. Por su parte, las antiguas escombreras que se encontraban en el terreno, procedentes de labores sin documentar anteriores a mediados del siglo XIX, fueron reaprovechadas o recubiertas por las que se fueron generando. La crisis de la minería que afectó a todas las explotaciones asturianas en las últimas décadas del siglo XIX y primeros del XX no significó la paralización de la actividad en La Soterraña, aunque sí una ralentización en las inversiones para la modernización de las formas de explotación que había sido frenética en las décadas anteriores.

Después de la guerra civil, a medida que la situación económica progresaba y la demanda de mercurio crecía, los dos pozos principales de La Soterraña incrementaron progresivamente la producción (de forma espectacular al finalizar los años 50), a pesar de que el claro descenso en las leyes medias de mercurio comenzó a dar signos de agotamiento del yacimiento. Por otra parte, la profundidad alcanzada por los pozos llegó a suponer un problema para la extracción del mineral e incluso para el acceso del personal que se ha calificado como “tercermundista” para algunos momentos entre los años cincuenta y sesenta.

La rentabilidad de la mina se vio afectada durante toda esta trayectoria por los elevados contenidos en arsénico que, de hecho, se benefició como subproducto en algún momento. La figura 1.12 muestra la evolución de la producción de arsénico y mercurio de la mina.

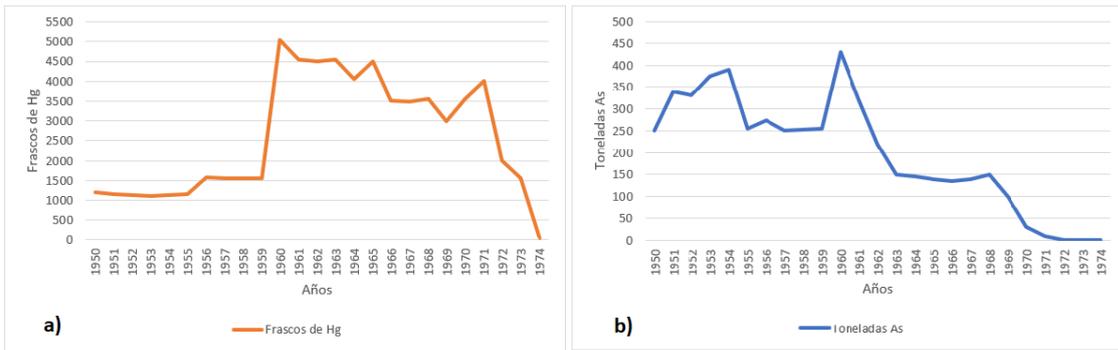


Figura 1.12: Evolución de la producción de mercurio (a) y arsénico (b) en La Soterraña (Modificado: Luque et. al 2006)

La presencia de arsénico tanto en las ruinas de las instalaciones como en la escombrera son una fuente constante de preocupación desde el cierre de la mina hasta la actualidad y, de hecho, recurrentemente aparecen noticias en la prensa sobre el alarmante estado de contaminación en ese punto. Las actuaciones de los proyectos actuales se desarrollan principalmente en la zona de las instalaciones y los hornos de metalurgia, aunque se contempla también la actuación futura en la propia escombrera.

2. METODOLOGIA

Para el logro de los objetivos propuestos ha sido necesario el uso de una metodología diversa, que incluye la exploración en campo y mediante imágenes de las escombreras para escoger los lugares de muestro, el análisis químico de las aguas de lixiviado recogidas, la modelización geoquímica de las aguas y el tratamiento de los datos relativos a las condiciones meteorológicas que pueden influir en el patrón de lixiviado. A continuación, se detallan los métodos y técnicas, con las condiciones particulares en las que se desarrolló cada una de ellas. Por otra parte, para completar la información y enriquecer la discusión de los resultados, se han hecho pruebas sencillas de lixiviado *ex situ* cuya metodología también se explica en este apartado.

2.1 Cartografía y georreferencia de las escombreras mediante GIS.

La delimitación y cartografía de las escombreras a partir de las observaciones de campo resulta sencilla en los casos de Maramuñiz y La Soterraña, puesto que la exposición de los materiales y las evidencias de las formas en el relieve son claras. Además, en el caso particular de La Soterraña, la eliminación de parte del material de cotas inferiores de la escombrera, que ha quedado comentada en el apartado anterior, ha dejado la señal inequívoca de una explanada en la parte inferior. Por el contrario, en el caso de Brañalamosa, la cobertera vegetal dificulta, cuando no impide, encontrar los límites entre la escombrera y el suelo forestal.

La Tesis Doctoral de Luque Cabal (1985), aportó en su momento una cartografía de las tres escombreras en tiempos próximos al cierre de las minas. La situación actual de las de Brañalamosa y Maramuñiz ha de ser prácticamente la misma que entonces, puesto que no ha habido actuaciones sobre ellas y tampoco han sufrido modificación por otras causas. En el caso de La Soterraña sí se conoce que ha habido cambios importantes.

En este trabajo se ha llevado a cabo la georreferenciación y digitalización del mapa de las tres escombreras sobre el mapa geológico y la imagen satelital. Para ello, se ha hecho uso del programa *QGis, versión 3.28.5*. Se ha contado con la documentación disponible en el centro de descargas del Organismo Autónomo Centro Nacional de Información Geográfica del Instituto Geográfico Nacional (CNIG del IGN). El procedimiento ha sido el siguiente:

- Se han descargado los siguientes materiales:
 - Ortofotos del Plan Nacional de Ortofotografía Aérea (PNOA) de Máxima Actualidad (vuelo del año 2020), correspondientes a las zonas de estudio (hojas 52, 53, 57, 58). Estos productos cuentan con una resolución de 25 cm (25x25 cm² cada píxel).
 - Mapas topográficos y bases cartográficas de la misma zona del Mapa Topográfico Nacional a escala 1:50.000 (MTN 50), en la primera edición vectorial.
- Se ha georreferenciado y vectorizado la cartografía de las escombreras aportadas por Luque Cabal (1985). Para ello, se han seguido los siguientes pasos en cada una de las tres escombreras:
 - Se digitaliza la imagen del mapa de la escombrera mediante un escaneado convencional.
 - Se superponen en *QGis* tres capas de información. Dos de ellas, son los materiales que se citan en el punto anterior (ortofoto y mapa topográfico) y están georreferenciadas. La tercera capa es la imagen digitalizada de las escombreras que se pretende georreferenciar y vectorizar.
 - Buscando diversos puntos comunes entre la capa no georreferenciada y las georreferenciadas (elementos topográficos claros, cruces de caminos, edificios, cursos de agua, etc.) se hacen coincidir las tres capas.
 - Con la herramienta de georreferenciación disponible en *QGis* se georreferencia la capa escaneada de escombreras.
 - Se genera en *QGis* una nueva capa georreferenciada en la que se dibuja vectorialmente el límite de la escombrera.

Contar con una cartografía georreferenciada de las escombreras, junto con la inspección en el campo y la revisión bibliográfica facilitó la selección de los puntos de muestreo.

2.2 Selección de puntos de muestreo y toma de muestras.

Una de las tareas principales ha sido la recogida de muestras de las aguas de lixiviado de las escombreras. Debido a las limitaciones, sobre todo temporales, de un trabajo de esta naturaleza, los muestreos se limitaron al periodo entre los meses de diciembre y abril. No obstante, al haber quedado definidos los puntos de muestreo, y haberse puesto a punto la metodología, la recogida de muestras pueden prolongarse en posteriores campañas para llegar a conclusiones más precisas.

En cada escombrera se seleccionaron dos puntos para el muestreo. En todos ellos se procuró contar con una corriente permanente que surja de la escombrera o que recoja directamente agua de lixiviado. Por motivos prácticos, cada localización se etiquetó de acuerdo con lo indicado en la tabla 2.1.

MUESTRAS	PUNTO
BrR-	Brañalamosa Río
BrAr-	Brañalamosa Arriba
SCun-	Soterraña Cuenta
SAr-	Soterraña Arroyo
MAbr-	Maramuñiz Abrevadero
MEsc-	Maramuñiz Escombrera

Tabla 2.1: Etiquetado de cada una de las muestras y el lugar de recogida.

Se detallan a continuación los lugares del muestreo y los criterios seguidos en cada escombrera.

Brañalamosa: La imagen de la figura 2.1 muestra la localización de los dos puntos de recogida con las coordenadas correspondientes.



Figura 2.1: Localización en detalle de puntos de muestreo de Brañalamosa sobre la foto satelital de Google Earth.

El primer punto se localiza en un manantial que brota de la propia escombrera, a la misma cota del arroyo de Muñón. El segundo punto está en un hilo de agua que recorre la ladera sin que describa un cauce continuo, sino que fluye intermitentemente por una zanja relacionada con la explotación, en algunos

metros por encima y en otros por debajo de la superficie. De acuerdo con los datos bibliográficos existentes, a menor cota se encuentran los materiales más modernos de la escombrera, de los momentos finales de la explotación; mientras que la zona más alta contiene los materiales más antiguos, resultado de las labores que se desarrollaron a finales del siglo XIX.

Las fotografías de la figura 2.2 muestran el aspecto de los dos puntos de recogida en Brañalamosa.



Figura 2.2: Los dos puntos seleccionados para la recogida de las muestras en Brañalamosa. Lugar donde mana el agua directamente de la escombrera, a la misma cota que el arroyo (a) y en un hilo de agua que baja por la escombrera de la antigua explotación (b).

Maramuñiz: De las tres, esta es la mina que se encuentra a mayor cota. La recogida de agua se ha efectuado en los dos puntos que se señalan en la imagen de la figura 2.3.

En este caso, uno de los puntos tiene el interés de muestrear agua ya que se utiliza en la actualidad para abrevar ganado. En el tiempo de recogida de las muestras se ha comprobado que de forma habitual hay ganado que bebe directamente el agua en este punto.



Figura 2.3: Localización en detalle de los puntos de muestreo en Maramuñiz sobre la foto satelital de Google Earth.

Este primer punto de recogida en Maramuñiz se encuentra al lado de una pequeña caseta auxiliar de las antiguas instalaciones mineras y que hoy está en desuso. Adosada a ella hay una cuadra y pajar activos durante los meses de verano. Justamente delante comienza la escombrera que generan las labores mineras, una de cuyas galerías está bien visible a unos cinco metros. En ese punto hay un pequeño manantial cuya agua es recogida en una bañera para servir de abrevadero. La recogida se efectúa justamente antes de la llegada del agua a un tubo de hierro que lo conduce y vierte en el abrevadero, para eliminar la posibilidad de la contaminación por el propio tubo.

El segundo, está en la parte baja de la escombrera, donde, directamente de los materiales, mana un pequeño hilo de agua de forma constante, al menos durante el tiempo que duraron los muestreos.

En la figura 2.4, se muestran fotografías del aspecto en campo de los puntos de recogida de agua:



Figura 2.4: Puntos de recogida de agua en Maramuñiz. El agua del primero se recoge antes de la llegada del agua a un tubo de hierro (a) y el segundo mana directamente en la parte baja de la escombrera (b).

La Soterraña: Las aguas que afectan a la gran escombrera de esta antigua mina circulan principalmente por dos cursos. Uno de ellos en la parte más alta del arroyo de Muñón (que no aparece en las cartografías en este tramo) y el otro una canalización por la cuneta de la carretera que cierra la escombrera en su cota menor. En el punto de confluencia de ambos, antes de la mezcla de aguas, se han recogido dos muestras: una del arroyo y otra de la conducción. La imagen de la figura 2.5 localiza el lugar en la fotografía satelital.



Figura 2.5: Localización en detalle de los muestreos en La Soterraña sobre la foto satelital de Google Earth.

A continuación, se muestran las imágenes de los lugares donde se hace la recogida del agua, la imagen de la izquierda corresponde con el punto SAr y la de la derecha con el SCun



Figura 2.6: Aspecto de los dos puntos donde se recoge el agua en La Soterraña, en el arroyo (a) y en la cuneta (b), justo en el lugar donde ambas aguas confluyen.

Para la realización del muestreo y la conservación de las muestras hasta su análisis, se ha seguido un protocolo estandarizado que garantiza la ausencia de contaminación y la estabilidad de la muestra. El protocolo incluye recogida con guantes, la necesidad de que en el punto corra el agua de forma constante, la recogida en recipientes descontaminados, sin tocar ninguna superficie como el lecho del cauce que pueda enturbiar el agua y con cierres seguros, la adición de dos gotas de ácido nítrico en cada muestra para evitar la precipitación y la conservación en menos de 6 horas desde la recogida, en una nevera de laboratorio a 8°C hasta el momento del análisis.

Las muestras se recogieron en tubos de centrifugado de propileno, de 50 ml de capacidad y con tapones de rosca.

Las fechas de las recogidas de muestras, que se planificaron procurando la continuidad y periodicidad, y que aportaran un número de datos acorde con la naturaleza y los objetivos de este trabajo, se muestran en la tabla 2.2.

Noviembre	29
Diciembre	10, 20
Enero	2, 11, 20, 31
Febrero	9, 18
Marzo	2, 11, 20, 31
Abril	20, 27

Tabla 2.2: Días de los muestreos en los seis puntos de recogida.

2.3 Lixiviados *ex situ*

A modo de control, se han realizado dos ensayos de lixiviado *ex situ* en materiales de las escombreras de Brañalamosa y de Maramuñiz. Las condiciones de peligrosidad de La Soterraña desaconsejan este tipo de ensayos sin los permisos ni las medidas preventivas necesarias. Por otra parte, información muy completa al respecto, en relación con esta localización está disponible en la bibliografía.

Para los ensayos, se han tomado sendas muestras de las escombreras de aproximadamente 2 kg en las inmediaciones de los puntos de muestreo. En Maramuñiz, cerca del punto etiquetado como MAbr, y en Brañalamosa cercano al punto BrAr.

El procedimiento del ensayo de lixiviado *ex situ* sigue una secuencia de pasos normalizados que básicamente consisten en moler la muestra para maximizar la

superficie de contacto, exponer al agua en una máquina de lixiviado durante 24 horas y analizar el agua tras este periodo (Regulado por la regla UNE-EN 12457-4).

Los ensayos se han llevado a cabo en el laboratorio de Metalurgia de la Escuela de Ingeniería de Minas, Energía y Materiales de la Universidad de Oviedo. La imagen de la figura 2.7 muestra el molino de anillos y la máquina de lixiviados utilizados.



Figura 2.7: Maquinaria utilizada en el ensayo de lixiviado *ex situ*: molino de anillos clásico de Hezog (a) y máquina de lixiviado (b) diseñada y fabricada en la propia escuela de acuerdo con las especificaciones de la norma.

2.4 Análisis de las muestras.

Todos los análisis de las aguas recogidas en el campo y las dos muestras procedentes de los ensayos de lixiviado *ex situ* se realizaron en los Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Oviedo.

En todas las muestras se determinó la concentración de arsénico mediante Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-MS). Además, y a la vista de los resultados, en dos muestras representativas -una de La Soterraña y otra de Maramuñiz- se llevó a cabo un análisis completo 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, también mediante ICP-MS y de la concentración de los aniones: F⁻, Cl⁻ y SO₄²⁻ mediante cromatografía iónica. Las dos muestras seleccionadas para el análisis químico completo fueron aquellas

en las que la concentración total de As fuera más próxima a la media de todas las muestras del mismo punto de muestreo.

Para los análisis de ICP-MS se utilizó un Plasma de Acoplamiento Inductivo acoplado a un espectrómetro de Masas cuadrupolo con celda de colisión (modelo HP 7700) de Agilent Technologies. Y para los análisis de cromatografía iónica, se utilizó un equipo compacto, modelo 883 Basic IC plus de la marca METROHM. La imagen de la figura 2.8 muestra la configuración del instrumento de ICP-MS en el laboratorio de ensayos medioambientales donde se llevó a cabo la analítica.

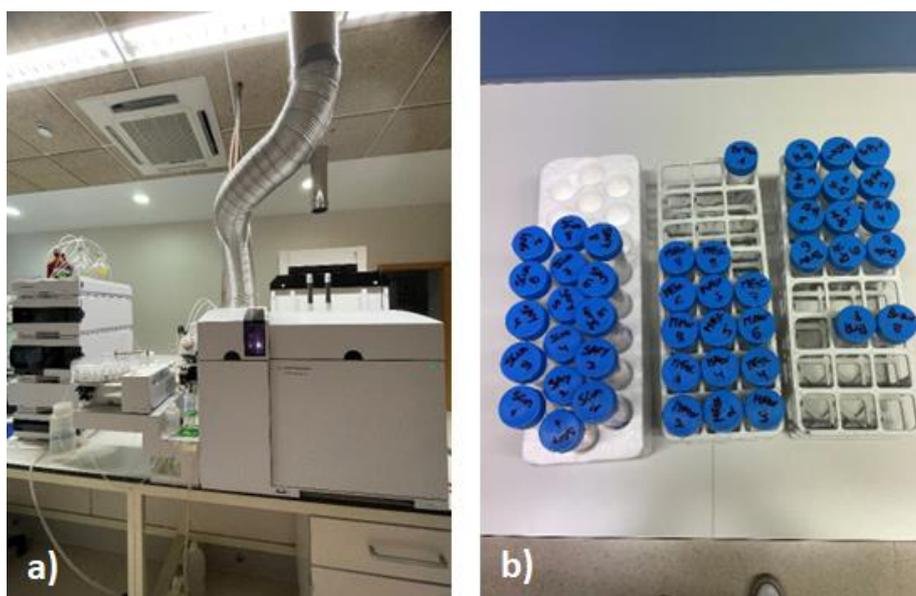


Figura 2.8: Equipo utilizado de ICP-MS con el sistema de Plasma de Acoplamiento (a) y batería de muestras de este trabajo dispuestas para la preparación del análisis (b).

Tanto para los análisis de ICP-MS como para la cromatografía iónica, las muestras fueron previamente filtradas con un filtro de jeringa de PTFE de luz de 0.45 micras. Los límites de cuantificación para cada elemento, con el instrumental utilizado, son los que figuran en la tabla 2.3.

Técnica	Elementos o aniones	LQ
ICP-MS	Hg, U	0.2 ppb
ICP-MS	Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Sr, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Ba, Tl, Pb	2 ppb
ICP-MS	B, Al	20 ppb
ICP-MS	Na, Mg, K, Ca	200 ppb
Cromatografía iónica	F ⁻	0.02 ppm
Cromatografía iónica	NO ₃ ⁻ , Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻	0.2 ppm

Tabla 2.3: Límites de cuantificación (LQ) para cada elemento con las técnicas, instrumentos y protocolos de análisis utilizados.

Por otra parte, hay que señalar que el mismo día de su recogida (o fabricación en el caso de los lixiviados ex situ), y antes de su refrigeración, se midió el pH de cada muestra con un pH-metro de marca CRISON, modelo Basic 20, convenientemente calibrado en cada sesión con patrones de pH 4.01 y 7.00.

2.5 Modelización geoquímica.

Se ha llevado a cabo una modelización geoquímica del agua de las dos muestras para las que se han realizado análisis químicos complejos. Para ello, se ha utilizado el programa Phreeqc Interactive 3.7.3 (Parkust and Apelo, 2013), del USGS, Servicio Geológico de los Estados Unidos.

En la modelización se ha utilizado la base de datos *llnl.dat*, que incluye un completo conjunto de datos termodinámicos recopilados por el Lawrence Livermore National Laboratory y es considerada una base de datos idónea para la modelización de aguas de mina.

Los resultados de esta modelización permiten conocer la distribución de especies en el agua y saber si existen fases que puedan precipitar. Además, se puede especular, sobre la base de la modelización, en relación con la posibilidad de precipitación de fases que contienen arsénico en el ambiente de la propia escombrera.

2.6 Cálculos de agua de percolación meteorológica.

Para la discusión de los datos de concentración de arsénico en los lixiviados, resulta interesante conocer la cantidad del agua de lluvia que percola a la escombrera. Los cálculos de los parámetros meteorológicos relacionados con esta agua de lluvia eficaz a partir de los datos de pluviometría y temperatura se han obtenido con la aplicación TRASERO 2.0, desarrollada por la diputación de Alicante.

Los datos de partida se han obtenido de la base de datos de AEMET, que están publicados en la página web *meteosolana.net* para la estación meteorológica de Lena, Ronzón. Con los inputs de precipitación y temperatura el programa calcula y representa datos como la evapotranspiración potencial y real, así como la lluvia útil que terminaría por percolar en la escombrera.

La explicación de la determinación de estos parámetros está fuera de los objetivos de este trabajo. No obstante, se apunta que el programa utiliza un método empírico de correlación conocido como aproximación de Thornwaite, cuyos fundamentos y desarrollo en profundidad se pueden consultar en el manual de la aplicación (Diputación de Alicante, 2005) y las referencias que incluye.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

3.1 Cartografía de las escombreras en la actualidad

Desde el abandono de las actividades mineras hasta la actualidad, las escombreras en las que se han recogido los lixiviados han sufrido modificaciones que no siempre han quedado registradas en la cartografía. Siguiendo la metodología descrita en el apartado 2.1 de este trabajo, se presentan los límites actuales de las tres en comparación con los que tenían en el momento del cierre de las minas. La situación y evolución de cada una de ellas es muy diferente.

Brañalamosa: aunque el reconocimiento de los límites de la escombrera en el campo o en las fotos aéreas se ve dificultado por el desarrollo de la abundante vegetación del bosque, las observaciones indican que los materiales no se han movilizado. La imagen de la figura 3.1a muestra las escombreras que existían en el momento del cierre y la 3.1b la que existen en la actualidad que es sobre la que se ha hecho el presente estudio. Como puede apreciarse, esta escombrera no ha sufrido modificaciones en su extensión ni en sus límites.

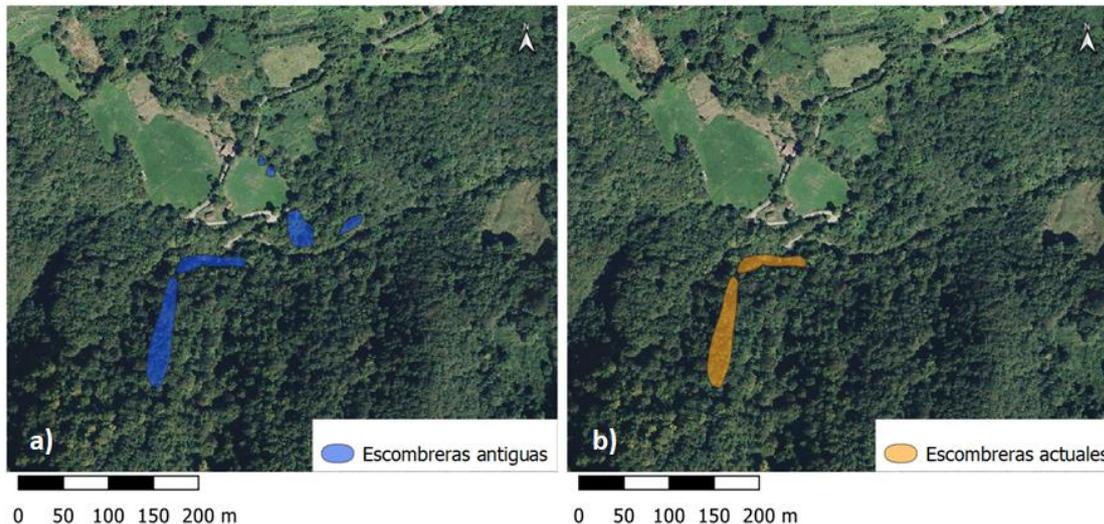


Figura 3.1: Cartografía de las escombreras antiguas de Brañalamosa (a), cartografía de las escombreras actuales de Brañalamosa (b).

Maramuñiz: la situación de la escombrera en una zona de prados con aprovechamiento para pasto hace que la situación haya sido aquí muy distinta. Las labores mineras dejaron en el terreno abundantes zanjas y pequeñas excavaciones que probablemente resulten molestas en el contexto actual de uso

de las fincas. Por esta razón, los materiales de la escombrera se han dispersado y, como resultado final, haya habido una disminución sustancial en el tamaño de la misma. Los límites resultan evidentes en el campo por el relieve y también por la escasa vegetación que pone a la vista los materiales.

Las imágenes de la figura 3.2 que compara la escombrera antigua, en el momento del cese de las explotaciones, con la que se puede ver actualmente, ponen de manifiesto esta disminución de tamaño de la escombrera de Maramuñiz.

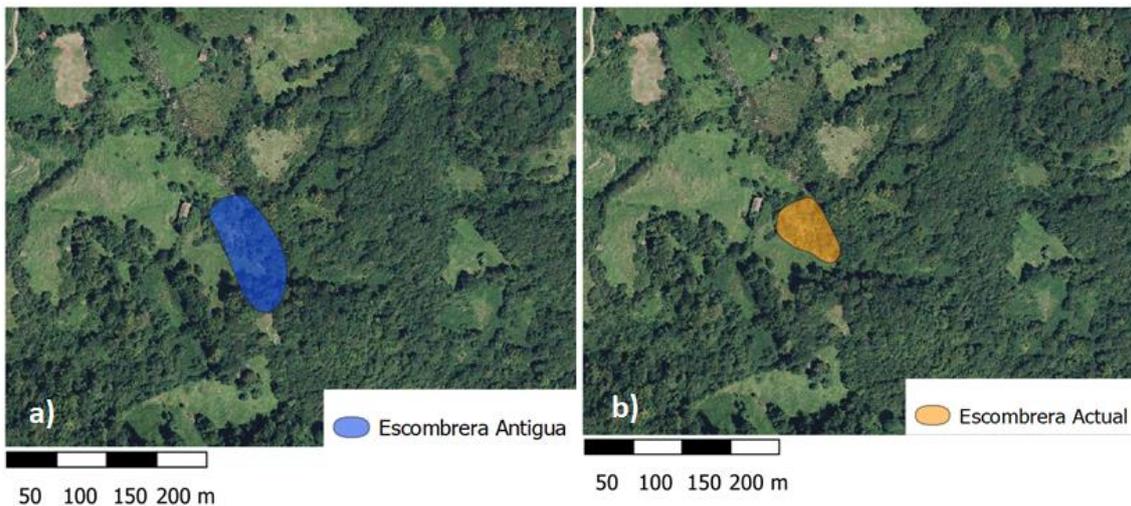


Figura 3.2: Cartografía de la escombrera antigua de Maramuñiz (a), cartografía de la escombrera actual de Maramuñiz (b)

La Soterraña: la enorme escombrera que se encuentra al pie de las antiguas instalaciones de metalurgia ha sufrido importantes modificaciones. Además de haber sido usada en los primeros tiempos de abandono por los vecinos de la zona para pequeños rellenos, por ejemplo, en caminos, una parte importante del volumen de los materiales fue movilizado para ser usado como relleno para la sub-base de la autopista del Huerna. La morfología de la escombrera presenta una importante berma y una explanada en su cota más baja, la más próxima a la carretera, en la que se asentaban los materiales movilizados.

Las imágenes de la figura 3.3 muestran que, a pesar del enorme tamaño que presenta en la actualidad la escombrera, llegó a ser mucho mayor.

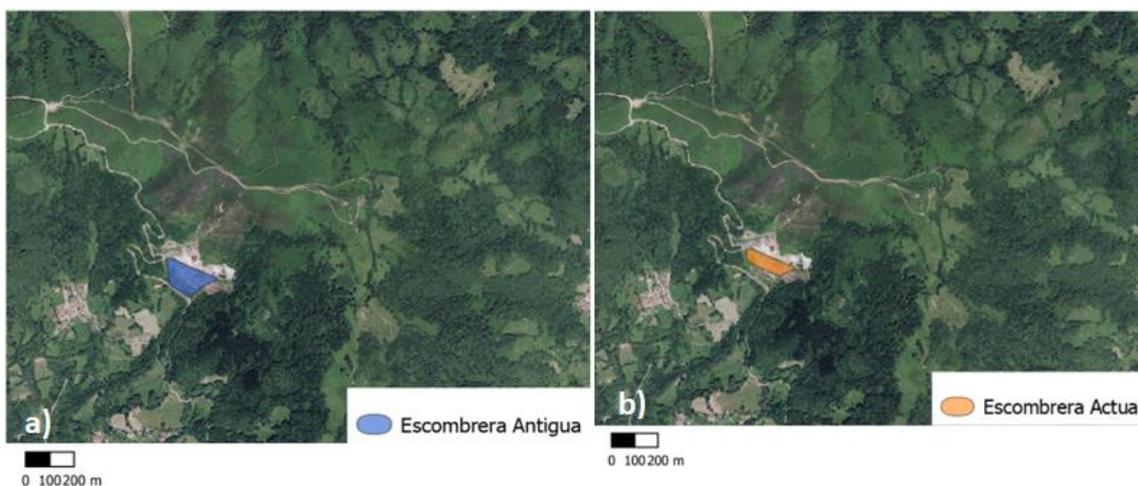


Figura 3.3: Cartografía de la escombrera antigua de La Soterraña (a), cartografía de la escombrera actual de La Soterraña (b).

3.2 Análisis químicos.

El contenido en arsénico en las muestras procedentes del agua de las escombreras en las diferentes localizaciones se muestra en la tabla 3.1. En ninguna de las muestras recogidas en Brañalamosa se encontró arsénico.

Recogida	Concentración As (ppb) (LQ=2ppb)			
	Maramuñiz		Soterraña	
	Abrevadero	Escombrera	Arroyo	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

Tabla 3.1: Concentración de As en las aguas recogidas en las escombreras de las minas abandonadas de Maramuñiz y La Soterraña.

Como puede observarse, el contenido de arsénico en los dos puntos seleccionados para La Soterraña están varios órdenes de magnitud por encima de lo tolerable en aguas para consumo humano (no superior a 10 ppb en la normativa española del real decreto 3/2023 y en las recomendaciones de la OMS), o incluso para usos como el riego (no superior a 25 ppb de acuerdo con el Real Decreto 60/2011). Se aprecia que la concentración es algo mayor en las aguas de la conducción artificial, por lo que, a partir del punto de muestreo, el arroyo de Muñón baja aún más contaminado.

En el caso de Maramuñiz, aunque las concentraciones son mucho menores que en el caso anterior, también se superan ligeramente los límites para el consumo humano en las aguas que llegan al abrevadero e incluso bastante más en las aguas recogidas en la parte baja de la escombrera, que no cumplen los estándares mínimos ni siquiera para el riego.

En ambos casos se aprecia una variación significativa de las concentraciones en los diferentes puntos del muestreo, aunque se mueven siempre dentro del mismo orden de magnitud, sin que se hayan observado gradientes importantes o valores que, dentro de la serie de datos, pueda considerarse anómalo.

El objetivo de este estudio pone al arsénico en el foco de atención, pero en dos muestras seleccionadas con los criterios que se explican en el apartado de metodología, una de cada localización, se ha llevado a cabo un análisis químico completo que arroja los resultados que se muestran en la tabla 3.2

Elementos	MARAMUÑIZ	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

Tabla 3.2: Composición de las muestras representativas de los lixiviados de las escombreras estudiadas en Maramuñiz y La Soterraña.

Tanto los datos de contenido en arsénico como los del resto de elementos son coherentes con los que figuran en los registros históricos del seguimiento que se han realizado en La Soterraña y también con los pocos disponibles que hay para Maramuñiz y Brañalamosa (Marqués, 2020).

Con el objetivo de enriquecer la discusión e interpretación de estos análisis se ha contado con algunos datos de lixiviados ex situ en Maramuñiz y Brañalamosa. Aunque, por el momento, la escasez de datos hace que este resultado debe tomarse con cautela, se muestra en la tabla 3.3 el resultado del contenido en arsénico encontrado.

Concentración As (ppb) LQ=2ppb	
Maramuñiz	Brañalamosa
14,61	2,79

Tabla 3.3: Concentración de As obtenidos en el análisis de los lixiviados ex situ.

La presencia de arsénico en la escombrera de Brañalamosa no queda descartada. El resultado encontrado para Maramuñiz resulta menor que los determinados en las aguas con el muestreo sistemático.

3.3 Modelización con Phreeqc.

La complejidad de las aguas cuyos análisis se muestran en la tabla 3.2 y el importante número de especies y fases que pueden formarse con los elementos analizados, ofrece una modelización geoquímica complicada.

De las posibles fases que podrían formarse en los sistemas modelizados, la modelización solo predice que podrían precipitar mercurio nativo (Hg), barita (BaSO_4), tiemannita, ($\text{Sb}(\text{OH})_3$) y un óxido de antimonio (Sb_2O_4). Los índices de saturación para cada una de ellas se muestran en la tabla 3.4. En la misma tabla se recogen los índices de saturación para las fases que contienen arsénico.

Fases	Índice de Saturación	
	Maramuñiz	La Soterraña
Barita	-	0,52
Hg (nativo)	-	4,9
$\text{Sb}(\text{OH})_3$	-	0,79
Sb_2O_4	-	6,4
Tiemannita	-	4,4
Arsenolita (As_2O_3)	-96,76	-22,66
As	-70,09	-33,04
As_2O_5	-98,87	-24,77
As_4O_6 (cubi)	-193,39	-45,17
As_4O_6 (mono)	-193,16	-44,95

Tabla 3.4: Índices de saturación para las especies de As y las posibles especies que pueden precipitar en La Soterraña.

Así pues, de acuerdo con la modelización, todas las especies de As, un total de 11 en La Soterraña y 2 en Maramuñiz, están disueltas y, por tanto, su movilidad en el medio natural es muy elevada.

A partir de la modelización empleando Preeqc, se ha intentado conocer la hipotética secuencia de precipitación de las fases de arsénico en un sistema donde el agua se elimina mediante evaporación. Sin embargo, la concentración requerida para la precipitación de dichas fases es tan elevada que la fuerza iónica aumenta de manera significativa. Cuando esta fuerza iónica alcanza niveles tan altos, la base de datos utilizada en la modelización resulta insuficiente y, por ello, la simulación no puede llevarse a cabo. En consecuencia, las fases de arsénico solo aparecerán cuando la presencia de agua sea mínima. En el caso de que precipiten y debido a su alta solubilidad, estas fases pueden considerarse como efímeras en las escombreras y con cualquier episodio de lluvias volverían al sistema acuoso.

3.4 Lluvia útil en el periodo de muestreo

La tabla 3.5 muestra los datos diarios de temperatura media y precipitación en el periodo en el que se han llevado a cabo los muestreos. Estos datos son los de input para el cálculo del agua que se puede infiltrar en la escombrera; es decir, el agua de lluvia útil, así como el agua de evapotranspiración.

Día	Temperatura (°C)	Precipitación (mm)									
20/11/2022	10,6	1,2	30/12/2022	16,8	0	08/02/2023	4,8	0,2	20/03/2023	12,2	0
21/11/2022	9,8	11,6	31/12/2022	16,7	0	09/02/2023	4,5	0	21/03/2023	12,1	0
22/11/2022	9,8	6,4	01/01/2023	13,3	3,4	10/02/2023	4,5	0	22/03/2023	14,2	0
23/11/2022	10,7	2,4	02/01/2023	6,8	0	11/02/2023	6,5	0	23/03/2023	15	0
24/11/2022	8,8	5,2	03/01/2023	5,2	0,2	12/02/2023	9,8	0	24/03/2023	12,7	0,8
25/11/2022	8,1	0,8	04/01/2023	8	0	13/02/2023	10,8	0	25/03/2023	12,5	0
26/11/2022	7,4	0	05/01/2023	6,9	0	14/02/2023	12	0	26/03/2023	11,4	0
27/11/2022	10,4	4,8	06/01/2023	6,8	0	15/02/2023	10,7	0	27/03/2023	10,3	0
28/11/2022	9	0,6	07/01/2023	12,1	1	16/02/2023	9,4	0	28/03/2023	16,5	0
29/11/2022	9,3	0	08/01/2023	10,9	2,4	17/02/2023	10,1	0	29/03/2023	20,6	0
30/11/2022	7,3	0	09/01/2023	7,7	0,2	18/02/2023	9,9	0	30/03/2023	15,9	0
01/12/2022	6	0	10/01/2023	8,1	0	19/02/2023	10,3	0	31/03/2023	15,4	0
02/12/2022	4,4	0	11/01/2023	8,8	6,2	20/02/2023	12,8	0	01/04/2023	11	0,8
03/12/2022	3,3	0	12/01/2023	4,7	0,2	21/02/2023	11,6	4	02/04/2023	8,9	0
04/12/2022	3,8	0	13/01/2023	11,1	0	22/02/2023	8,5	9,6	03/04/2023	10,2	0
05/12/2022	7,2	0,2	14/01/2023	11,7	0	23/02/2023	3,5	14,2	04/04/2023	11,5	0
06/12/2022	9,4	0	15/01/2023	9,1	8,4	24/02/2023	4,3	2,2	05/04/2023	9,6	0
07/12/2022	9,7	0	16/01/2023	8,5	34,4	25/02/2023	5,6	14,6	06/04/2023	9,9	0
08/12/2022	9,3	3,6	17/01/2023	6,2	13	26/02/2023	5	1,2	07/04/2023	13,3	0
09/12/2022	8,2	1,4	18/01/2023	1,8	27,6	27/02/2023	3,2	0	08/04/2023	15,2	0
10/12/2022	6,5	1,4	19/01/2023	4,4	25,2	28/02/2023	3,8	0,2	09/04/2023	14,3	0
11/12/2022	5,5	0,4	20/01/2023	8	16,6	01/03/2023	2,7	3,4	10/04/2023	14,4	0
12/12/2022	8,4	13,4	21/01/2023	7	7,6	02/03/2023	5,4	0	11/04/2023	14,7	0
13/12/2022	11,1	0,2	22/01/2023	3,2	0,2	03/03/2023	5	0	12/04/2023	9,5	11,2
14/12/2022	12	0,6	23/01/2023	1,9	0,6	04/03/2023	5,8	0	13/04/2023	8,4	0,2
15/12/2022	9,4	5,6	24/01/2023	4,1	2,4	05/03/2023	6,3	0	14/04/2023	15,1	2,6
16/12/2022	8,7	2	25/01/2023	4,4	0,2	06/03/2023	8,4	0	15/04/2023	11,8	0
17/12/2022	7,2	0	26/01/2023	4,8	12,4	07/03/2023	11,9	0	16/04/2023	13,8	0
18/12/2022	12,7	0	27/01/2023	4,8	19,6	08/03/2023	16,5	4	17/04/2023	13,4	0
19/12/2022	14,8	0	28/01/2023	3,7	9,8	09/03/2023	16,3	0	18/04/2023	10,8	0
20/12/2022	11,7	3,2	29/01/2023	4,4	0,2	10/03/2023	15,9	0	19/04/2023	15,5	0
21/12/2022	12,6	0	30/01/2023	2,7	0	11/03/2023	17,7	1,6	20/04/2023	14,5	0
22/12/2022	15,6	0	31/01/2023	3,1	0	12/03/2023	17,7	0	21/04/2023	14,8	4,6
23/12/2022	15,8	0	01/02/2023	4,7	0	13/03/2023	15,2	1,6	22/04/2023	12,6	0,2
24/12/2022	13,7	0	02/02/2023	4,6	0,2	14/03/2023	11,5	0	23/04/2023	14,3	4,8
25/12/2022	13,6	2,4	03/02/2023	5,4	0	15/03/2023	11,1	0	24/04/2023	15,3	0,2
26/12/2022	11,2	1,6	04/02/2023	5,5	0	16/03/2023	17,4	0	25/04/2023	17,8	0
27/12/2022	8,7	0,4	05/02/2023	5,9	0	17/03/2023	12,7	0	26/04/2023	17,7	0
28/12/2022	9,2	0	06/02/2023	4,6	0	18/03/2023	12,2	0,4	27/04/2023	20,3	0
29/12/2022	12,4	4,2	07/02/2023	1,9	2,2	19/03/2023	10,9	0	28/04/2023	17,1	0
									29/04/2023	18	0
									30/04/2023	16	0

Tabla 3.5: Valores de temperatura y precipitación utilizados para el cálculo de la lluvia útil, la evapotranspiración potencial y real.

Los resultados de los cálculos que se han obtenido con la aplicación del programa TRASERO, se muestran en la tabla 3.6.

Día	LLU (mm)	ETP (mm)	ETR (mm)	Día	LLU (mm)	ETP (mm)	ETR (mm)	Día	LLU (mm)	ETP (mm)	ETR (mm)	Día	LLU (mm)	ETP (mm)	ETR (mm)
20/11/2022	0	0,99	0,99	30/12/2022	0	2,28	2,28	08/02/2023	0	0,71	0,71	20/03/2023	0	2,96	0
21/11/2022	0	1	1	31/12/2022	0	1,74	1,74	09/02/2023	0	0,59	0,59	21/03/2023	0	2,18	0
22/11/2022	1,26	1,14	1,14	01/01/2023	0	1,28	1,28	10/02/2023	0	0,66	0,66	22/03/2023	0	2,72	0
23/11/2022	0	1,46	1,46	02/01/2023	0	0,63	0,63	11/02/2023	0	1,49	1,49	23/03/2023	0	2,4	0
24/11/2022	5,18	0,96	0,96	03/01/2023	0	0,57	0,57	12/02/2023	0	1,43	1,43	24/03/2023	0	2,2	0,8
25/11/2022	0	0,87	0,87	04/01/2023	0	1,03	1,03	13/02/2023	0	1,42	1,42	25/03/2023	0	3,1	0
26/11/2022	0	0,83	0,83	05/01/2023	0	0,77	0,77	14/02/2023	0	1,68	1,68	26/03/2023	0	1,95	0
27/11/2022	2,74	1,06	1,06	06/01/2023	0	0,82	0,82	15/02/2023	0	1,69	1,69	27/03/2023	0	2,15	0
28/11/2022	0	0,87	0,87	07/01/2023	0	1,29	1,29	16/02/2023	0	1,61	1,61	28/03/2023	0	4,86	0
29/11/2022	0	0,81	0,81	08/01/2023	0	1,07	1,07	17/02/2023	0	1,89	1,89	29/03/2023	0	4,94	0
30/11/2022	0	0,61	0,61	09/01/2023	0	0,81	0,81	18/02/2023	0	1,94	1,94	30/03/2023	0	3,44	0
01/12/2022	0	0,56	0,56	10/01/2023	0	1,15	1,15	19/02/2023	0	1,12	1,12	31/03/2023	0	2,83	0
02/12/2022	0	0,44	0,44	11/01/2023	0	1,12	1,12	20/02/2023	0	2,8	2,8	01/04/2023	0	1,66	0,8
03/12/2022	0	0,19	0,19	12/01/2023	0	0,47	0,47	21/02/2023	0	1,64	1,64	02/04/2023	0	1,41	0
04/12/2022	0	0,35	0,35	13/01/2023	0	1,29	1,29	22/02/2023	0	0,87	0,87	03/04/2023	0	2,02	0
05/12/2022	0	1,03	1,03	14/01/2023	0	1,58	1,58	23/02/2023	2,02	0,18	0,18	04/04/2023	0	1,96	0
06/12/2022	0	0,93	0,93	15/01/2023	0	1,03	1,03	24/02/2023	1,66	0,54	0,54	05/04/2023	0	2,45	0
07/12/2022	0	0,82	0,82	16/01/2023	30,98	0,42	0,42	25/02/2023	14,2	0,4	0,4	06/04/2023	0	2,51	0
08/12/2022	0	0,61	0,61	17/01/2023	12,42	0,58	0,58	26/02/2023	0	0,23	0,23	07/04/2023	0	3,9	0
09/12/2022	10,52	0,48	0,48	18/01/2023	27,56	0,04	0,04	27/02/2023	0	0,16	0,16	08/04/2023	0	4,24	0
10/12/2022	0	0,41	0,41	19/01/2023	24,91	0,29	0,29	28/02/2023	0	0,18	0,18	09/04/2023	0	3,45	0
11/12/2022	0	0,31	0,31	20/01/2023	16,2	0,4	0,4	01/03/2023	4,19	0,16	0,16	10/04/2023	0	3,3	0
12/12/2022	13,39	0,92	0,92	21/01/2023	7,22	0,38	0,38	02/03/2023	0	0,5	0,5	11/04/2023	0	2,55	0
13/12/2022	0	0,91	0,91	22/01/2023	0	0,25	0,25	03/03/2023	0	0,69	0,69	12/04/2023	0	1,15	1,15
14/12/2022	0	1,36	1,36	23/01/2023	0	0,21	0,21	04/03/2023	0	0,84	0,84	13/04/2023	0	1,42	1,42
15/12/2022	2,8	0,8	0,8	24/01/2023	2,29	0,11	0,11	05/03/2023	0	1,13	1,13	14/04/2023	0	2,99	2,99
16/12/2022	1,62	0,38	0,38	25/01/2023	0	0,31	0,31	06/03/2023	0	1,06	1,06	15/04/2023	0	1,92	1,92
17/12/2022	0	0,67	0,67	26/01/2023	12,24	0,16	0,16	07/03/2023	0	1,61	1,61	16/04/2023	0	3,13	3,13
18/12/2022	0	1,01	1,01	27/01/2023	19,42	0,18	0,18	08/03/2023	0	2,46	2,46	17/04/2023	0	3,2	3,2
19/12/2022	0	1,18	1,18	28/01/2023	9,7	0,1	0,1	09/03/2023	0	2,27	2,27	18/04/2023	0	2,41	1
20/12/2022	0	1,26	1,26	29/01/2023	0	0,23	0,23	10/03/2023	0	3,31	3,31	19/04/2023	0	3,32	0
21/12/2022	0	1,66	1,66	30/01/2023	0	0,27	0,27	11/03/2023	0	2,7	2,7	20/04/2023	0	3,36	0
22/12/2022	0	2,09	2,09	31/01/2023	0	0,44	0,44	12/03/2023	0	3,81	3,81	21/04/2023	0	2,35	2,35
23/12/2022	0	1,94	1,94	01/02/2023	0	0,58	0,58	13/03/2023	0	2,48	2,48	22/04/2023	0	2,41	2,2
24/12/2022	0	1,56	1,56	02/02/2023	0	0,58	0,58	14/03/2023	0	1,76	1,76	23/04/2023	0	1,9	1,9
25/12/2022	0	1,23	1,23	03/02/2023	0	0,99	0,99	15/03/2023	0	2,42	2,42	24/04/2023	0	2,8	2,8
26/12/2022	0	0,91	0,91	04/02/2023	0	0,88	0,88	16/03/2023	0	3,41	3,41	25/04/2023	0	4,04	0
27/12/2022	0	0,76	0,76	05/02/2023	0	0,57	0,57	17/03/2023	0	1,89	1,89	26/04/2023	0	3,62	0
28/12/2022	0	1,16	1,16	06/02/2023	0	0,52	0,52	18/03/2023	0	1,78	0,4	27/04/2023	0	4,88	0
29/12/2022	0	1,05	1,05	07/02/2023	0	0,21	0,21	19/03/2023	0	1,97	0	28/04/2023	0	3,54	0
												29/04/2023	0	3,41	0
												30/04/2023	0	2,9	0

Tabla 3.6: Valores obtenidos de lluvia útil (LLU), evapotranspiración potencial (ETP) y real (ETR). Una explicación completa de los significados de estos parámetros está desxcita en el manual de usuario del programa TRASERO (Diputación de Alicante, 2005).

4. DISCUSIÓN GENERAL.

A la luz de los datos presentados en el apartado anterior encontramos que las escombreras de las minas de Brañalamosa, Maramuñiz y La Soterraña representan tres casos bien distintos de aporte de arsénico a las aguas naturales.

De ellas, la que presenta una situación más preocupante es La Soterraña. Los datos del presente estudio son coherentes con los registros históricos y con los que aportan varios proyectos de investigación que se han desarrollado y siguen en desarrollo para intentar paliar la situación. Atendiendo únicamente al contenido en arsénico, las aguas que circulan alrededor de la escombrera y que recogen sus lixiviados están fuertemente contaminadas en arsénico y el arroyo de Muñón supera en más de tres órdenes de magnitud los límites legales para el consumo humano o incluso para el riego. Las eflorescencias que recurrentemente aparecen son solubles y, lejos de fijar arsénico de forma definitiva, se reincorporan al sistema hídrico cuando terminan los cortos periodos de sequía que se pueden dar en el valle.

La gráfica de la figura 4.1 muestra la concentración de arsénico en las muestras analizadas de La Soterraña junto con los datos de lluvia útil. Aunque por el

momento se hace una discusión cualitativa de las observaciones, se aprecia que en los periodos de sequía las concentraciones de As aumentan. La cantidad de agua que circularía por el arroyo de Muñón, la de los arroyos y la que percolaría en la escombrera aumenta en la época de lluvias y la concentración de las fases disueltas disminuye. El establecimiento de una correlación cuantitativa de datos requiere de un muestreo más prolongado y, con gran probabilidad, las actuaciones que se hacen en la escombrera y sus inmediaciones en relación con los proyectos en marcha, dificultan la obtención de una buena correlación cuantitativa entre lluvia y concentración de arsénico más allá de la meramente cualitativa.

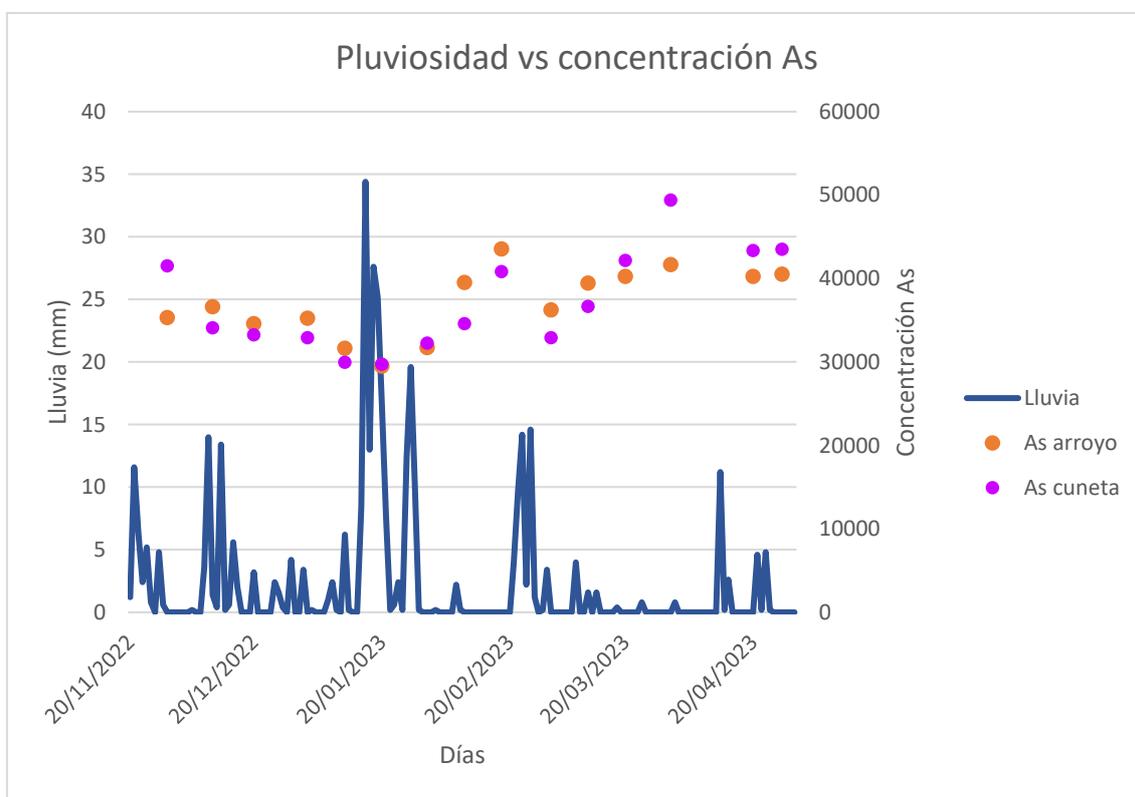


Figura 4.1: Pluviosidad frente a la concentración de As obtenido en las muestras de La Soterraña

La gráfica de la figura 4.2 muestran la situación en la escombrera de Maramuñiz. En primer lugar, la menor concentración de As en las aguas recogidas en la parte más altas de la escombrera se explica bien si se tiene en cuenta que el punto de muestreo inferior recoge el lixivado de un mayor volumen de materiales. Por otra parte, la correlación entre lluvia útil y concentración de arsénico es más débil que en el caso de la Soterraña, aunque sí se aprecia en los periodos con más días seguidos sin lluvia.

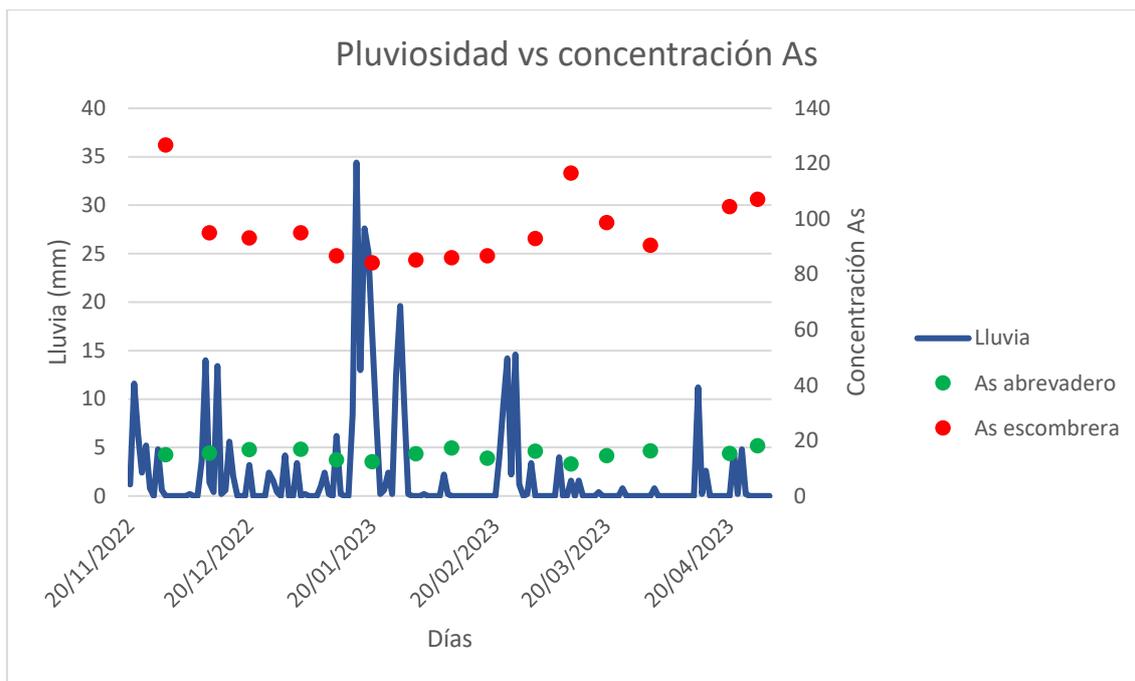


Figura 4.2: Pluviosidad frente a la concentración de As obtenido en las muestras de Maramuñiz

Los análisis de lixiviados *ex situ* que se han llevado a cabo en las escombreras de Maramuñiz y Brañalamosa aportan también buena información sobre el contenido de arsénico que permanece en las mismas y del modo en que se está vertiendo en la red hidrológica. Aunque se trate de datos preliminares y para obtener conclusiones más fiables serían necesarios muestreos más extensos en la totalidad de las escombreras, los datos obtenidos en este trabajo se consideran interesantes y merecen una discusión.

A pesar de que las muestras de agua recogidas en Brañalamosa no tengan contenidos en As en concentraciones por encima de los límites de detección instrumentales, el lixiviado *ex situ* manifiesta que la escombrera sí está contaminada con este elemento. En el lugar de la explotación y de la escombrera de Brañalamosa existe una cantidad importante de agua que circula por la ladera de forma subterránea o subsuperficial. La inundación de los pozos de la explotación, la necesidad de construir en su día una presa dentro de la propia mina, así como la multitud de pequeños cursos de agua que circulan por la ladera y de surgencias considerables en las márgenes del arroyo de Brañalamosa, indican que la escombrera está siendo lavada por otras aguas, además de la lluvia. La dilución de As en estas aguas que, no se refleja en el lixiviado *ex situ*, ha de ser importante, por lo que las recogidas de agua en el campo, reflejan bien la concentración de As que se vierte desde la escombrera al arroyo de Brañalamosa, pero no el contenido de As que puede haber en la misma.

algunas zanjas, es prácticamente irreconocible. La escombrera de La Soterraña es perfectamente reconocible y no presenta a penas vegetación. Además, periódicamente se desarrollan eflorescencias. En Maramuñiz, con contenidos intermedios en arsénico entre las dos anteriores, la vegetación se desarrolla con dificultad y los límites de la escombrera con los prados colindantes es muy evidente en el campo.

- Las aguas analizadas en Brañalamosa que proceden de la escombrera y se vierten en el arroyo del mismo nombre, no tienen contenidos en arsénico que puedan ser detectados con las técnicas empleadas en este trabajo. Sin embargo, tanto las de La Soterraña como las de Maramuñiz presentan concentraciones de este elemento que superan los contenidos recomendados para el agua de consumo humano y, en el caso de La Soterraña, en varios órdenes de magnitud. En la mayoría de los casos, también se superan las concentraciones admisibles como agua de riego. La localización de las minas en un valle en el que hay numerosas aldeas que usan el agua de los arroyos para el riego y para abreviar al ganado, debe tenerse en cuenta este peligro.

- La modelización geoquímica de las aguas analizadas en Maramuñiz y La Soterraña indican que, en los puntos de muestreo, la totalidad del arsénico está disuelto en el agua, por lo que es muy móvil. Las fases de arsénico solo precipitaran en condiciones de escasez de agua. Debido a su alta solubilidad, en caso de la llega de agua, volveran facilmente al sistema acuoso. Por ello, el agua es un factor clave para la aparición y movilidad de las fases de arsénico en el medio ambiente.

- Aunque de forma cualitativa, se ha encontrado la lógica correlación inversa entre la concentración de arsénico en las aguas que salen de las escombreras de La Soterraña y Maramuñiz y el agua de lluvia eficaz en el periodo considerado.

Por todo ello, hay que resaltar la necesidad de una gestión adecuada de los residuos generados por la minería y la importancia de considerar los factores ambientales y climáticos en la evaluación de su impacto. La presencia de otras sustancias, como el mercurio, y su posibilidad de precipitación plantean preocupaciones adicionales debido a su toxicidad y capacidad de bioacumulación en los ecosistemas acuáticos. Los resultados obtenidos proporcionan información para el diseño de estrategias de mitigación y monitoreo ambiental en áreas mineras.

La situación es casi contraria en Maramuñiz. Los contenidos en As del lixiviado *ex situ* de la escombrera en su parte de cota más alta, muestran contenidos en arsénico sensiblemente menores que los que se dan en las aguas recogidas en el campo. En este caso, la subestimación de la cantidad de As que se hace a partir de los lixiviados *ex situ* podría explicarse si se considera que el agua recogida contiene el lixiviado de un volumen importante de una escombrera muy heterogénea, en un contexto que no evidencia cantidades importantes de agua que no procedan de la lluvia.

En ambos casos, aunque sería interesante contar con un estudio intenso de la composición de las escombreras de estas minas viudas, los análisis de los lixiviados nos darían una información de mayor calidad sobre el modo en el que el arsénico se está incorporando a la red hídrica. Las medidas del agua que procede de las escombreras y se vierte en la red de arroyos es un dato que se puede considerar seguro, mientras que los datos de los lixiviados *ex situ* pueden subestimar o sobreestimar la cantidad de arsénico que se vierte.

5. CONCLUSIÓN

Las escombreras de las minas de mercurio del sector noroccidental de Pola de Lena presentan situaciones muy diferentes y también es muy diferente su incidencia en la contaminación por arsénico que producen en el valle de Muñón.

- Con diferencia sobre las demás, la de La Soterraña es la escombrera mayor y más peligrosa por su contaminación y, de acuerdo con la revisión bibliográfica llevada a cabo en este trabajo, sobre ella se desarrollan constantemente desde el cierre, trabajos de control y descontaminación, algunos de los cuales contemplan el reaprovechamiento de los materiales. Sin embargo, las minas de Brañalamosa y Maramuñiz, entran en la categoría de minas viudas desde el momento de su cierre y las modificaciones de las escombreras se deben a un aprovechamiento más incontrolado por la población local que esporádicamente usa sus materiales como rellenos en prados o caminos. Este trabajo presenta una cartografía de las tres escombreras que compara la situación actual con la que había en el momento del cierre de las tres explotaciones.

- El aspecto en el campo de las escombreras estudiadas, en cuanto al desarrollo de suelo y cobertura vegetal, se correlaciona bien con los contenidos en arsénico. Sobre la escombrera de Brañalamosa, con menor contenido en arsénico se ha desarrollado bien un hayedo y vegetación propia de sotobosque y, excepto por la presencia de galerías, pozos de ventilación y vestigios de

6. BIBLIOGRAFÍA

Alonso, J.L., Marcos, A y 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*. Departamento de Geología, Universidad de Oviedo. Instituto Geológico y Minero de España.

CNIG del IGN. 2023. Organismo Autónomo Centro Nacional de Información Geográfica del Instituto Geográfico Nacional. [En línea] 2023. <https://centrodedescargas.cnig.es/CentroDescargas/index.jsp>

Diputación de Alicante. 2005. *Tratamiento y gestión de series temporales hidrológicas. Simulación de Modelos de flujo en Acuíferos*. Manual del usuario de la aplicación TRASERO. Disponible en <https://ciclohidrico.com/descargas/aplicaciones/>

Google Earth. 2023. [En línea] 2023.

Google Maps. 2023. [En línea] junio 2023. www.google.es/maps

Granado, P., Ruh, J. B., Guillong, M., and Rodríguez-Terente, L. 2023. *New constraints from structural data and U-Pb calcite geochronology on La Collada fluorspar ore body (Asturian basin, NW Spain)*, EGU General Assembly 2023, Vienna, Austria, 24–28 Apr 2023, EGU23-7298, <https://doi.org/10.5194/egusphere-egu23-7298>

Gutiérrez Claverol, M. y Luque Cabal, C. 2010. *Riquezas geológicas de Asturias*.

IGME. 2023. Instituto Geológico y Minero de España. [En línea] 2023. <https://www.igme.es/>

Luque, C. (1985). *Las Mineralizaciones de Mercurio en la Cordillera Cantábrica*. Tesis Doctoral. Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Minas. Universidad de Oviedo.

Luque, C., García Iglesias, J. y Garcia Coque, P. 1989. *Características geoquímicas de los cinabrios de la cordillera cantábrica (NW de España): Utilidad en prospección*. Trabajos de Geología, Universidad de Oviedo.

Luque Cabal, C. y Gutiérrez Claverol, M. 2006. *La minería del mercurio en Asturias. Rasgos geológicos*.

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*. Programa de doctorado en ingeniería de la producción, minero-ambiental y de proyectos. Tesis Doctoral. Universidad de Oviedo. 311 p.

Parkhurst, D.L., and 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: U.S. Geological Survey Techniques and Methods, book 6, chap. A43, 497 p., <https://doi.org/10.3133/tm6A43>

Real Decreto 3/2023, de 10 de enero, por el que se establecen los criterios técnico-sanitarios de la calidad del agua de consumo, su control y suministro. *Boletín Oficial del Estado*, 9, de 11 de enero de 2023. <https://www.boe.es/eli/es/rd/2023/01/10/3>

Real Decreto 60/2011, de 21 de enero, sobre las normas de calidad ambiental en el ámbito de la política de aguas. *Boletín Oficial del Estado*, 19, de 22 de enero de 2011. <https://www.boe.es/eli/es/rd/2011/01/21/60>

Taylor, H., 1992. Rules for Trace-Metal Sampling. U.S. Geological Survey. NFM, National Field Manual for the Collection of Water-Quality Data.

UNE-EN 12457-4. 2003. Caracterización de residuos. Lixiviación. Ensayo de conformidad para la lixiviación de residuos granulares y lodos. Parte 4: Ensayo por lotes de una etapa con una relación líquido-sólido de 10 l/kg para materiales con un tamaño de partícula inferior a 10 mm (con o sin reducción de tamaño).