

(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>	

ANÁLISIS DE LA PRESENCIA DE MERCURIO EN DIFERENTES COMPARTIMENTOS AMBIENTALES DEL ESTUARIO DEL RÍO NALÓN COMO CONSECUENCIA DE LA MINERÍA

*Efrén García-Ordiales,¹ Nieves Roqueñí,¹ Pablo Cienfuegos,¹ Stefano
Covelli² y Lorena Sanz-Prada¹*

¹Escuela de Ingeniería de Minas, Energía y Materiales, Universidad de Oviedo, España.

²Departamento de Matemáticas y Geociencias, Universidad de Trieste, Italia.

RESUMEN

La minería del mercurio en Asturias ha sido la segunda más importante en España, localizándose en la cuenca alta del río Nalón. Las actividades mineras y metalúrgicas que se llevaron a cabo durante más de 100 años han sido la causa de que importantes cantidades de mercurio hayan afectado al medioambiente próximo a las minas. El mercurio presente en labores mineras, escombreras, y otras instalaciones clausuradas, ha sido dispersado principalmente en forma particulada, a través de los cauces fluviales de la región y transportado lejos de las fuentes, alcanzando el estuario del río Nalón y el medio costero. El estuario del Nalón, como zona de transición del sistema fluvial más importante del norte de España, es un ecosistema de gran valor ecológico el cual, ha sido el receptor final de gran parte de la contaminación minera. En el medio estuarino, diferentes compartimentos ambientales muestran concentraciones anómalas de mercurio lo que refleja la capacidad de transporte del medio fluvial y la baja degradación de este elemento, cuya permanencia temporal y extensión geográfica ha afectado a zonas alejadas de las áreas mineras. De entre los diferentes compartimentos ambientales, el medio sedimentario es el más afectado, mostrando importantes anomalías en las concentraciones del elemento, tanto en superficie como en profundidad. La afección sufrida a lo largo de décadas ha quedado registrada en la secuencia sedimentaria y ha permitido identificar la importante contribución de la minería de mercurio. Actualmente, a pesar de que las actividades mineras cesaron hace más de 60 años, la atenuación natural no ha sido suficiente pa-

ra disminuir la afección sobre el medio. Por otra parte, los estudios sobre biota han detectado la presencia de mercurio, demostrando que se ha producido una transferencia de este elemento entre diferentes compartimentos ambientales, convirtiendo al mercurio en un contaminante global en el estuario.

1. INTRODUCCIÓN

Asturias ha sido una de las regiones más prolíficas en la historia de la minería de España. La región se destacó de manera muy notable por los grandes yacimientos de carbón que comenzaron a explotarse desde el siglo XVIII hasta principio del siglo XXI, siendo el mayor productor de este recurso energético de España. Junto con la minería del carbón, Asturias también se ha caracterizado por ser una región donde la explotación de minerales metálicos y no metálicos ha estado siempre muy presente en su historia. En la extracción histórica de recursos, destacan a lo largo del periodo comprendido entre los siglos XIX y mediados del siglo XX la explotación de diferentes yacimientos de hierro, cobre y mercurio (Hg), entre otros. En esta minería histórica, destaca sobre las demás, la minería de mercurio, la cual, tomó gran importancia en la región por la presencia de numerosos criaderos de cinabrio, convirtiendo a la región a nivel histórico en el segundo productor a nivel nacional, solamente superado por el distrito minero de Almadén (Luque y Gutiérrez-Claverol, 2006). Ya en la actualidad, destacan en el contexto minero asturiano las diferentes explotaciones focalizadas en la extracción de oro y de fluorita.

Dentro de Asturias, la cuenca del río Nalón ha destacado históricamente por albergar los mayores yacimientos tanto de carbón, como de oro y mercurio de la región. Desde un punto de vista fisiográfico, la cuenca hidrográfica del Nalón es el principal hidrosistema del norte de España. A escala regional, la cuenca hidrográfica del río Nalón cubre el 60% de todo el territorio asturiano, englobando en este territorio a más de la mitad de la población de la región. Como consecuencia de la importante actividad minera desarrollada a lo largo de la cuenca, y que gran parte de la misma se desarrolló y clausuró previamente a la aparición de legislaciones ambientales que obligaban a la recuperación de los terrenos afectados, las actividades mineras abandonadas han producido importantes impactos sobre los cauces hídricos. Asimismo, estos cauces han actuado como vías de dispersión de estos impactos alcanzando las afecciones de los mismos al ecosistema costero del estuario del Nalón (García-Ordiales *et al.*, 2019a). Además de una importante contaminación sólida producida por los aportes de partículas carbonosas desde los yacimientos y lavaderos de carbón, las labores abandonadas donde se producía el beneficio del mercurio, han sido los principales focos de emisión de contaminación hacia los ecosistemas cercanos, afectando no solamente al medio hídrico (Loredo *et al.*, 2010; Silva, 2011; Larios *et al.*, 2012; Ordóñez *et al.*, 2014a) sino también al medio edáfico (Loredo *et al.*, 2006; Ordóñez *et al.*, 2014b; Fernández-Martínez *et al.*, 2015), biótico (Ordóñez *et al.*, 2013; Matanzas *et al.*, 2017) y atmosférico (Loredo *et al.*, 2007).

2. EL ESTUARIO DEL NALÓN

El estuario de Nalón se sitúa en la zona centro-occidental de la franja costera asturiana, desarrollándose en una escarpada costa rocosa que alcanza alturas de hasta 400 m (Flor y Peón, 2004). El área donde se encuentra el estuario está dominada por rasas costeras que enlazan hacia el S con acantilados antiguos (sierras), adoptando en conjunto una alineación principal E-O. El estuario incide en la franja costera con una dirección N-S, prácticamente perpendicular a la costa acantilada que lo rodea. Geológicamente, el estuario se encuentra en el límite de dos zonas geológicas: la Zona Asturoccidental-Leonesa en la parte O del mismo y la Zona Cantábrica en la parte E del mismo, que se encuentran separadas por la presencia de una superficie de cabalgamiento de dirección NE-SO que aparece en diferentes partes del estuario como consecuencia de la presencia de fallas de dirección ONO-ESE.

El estuario se caracteriza por ser poco profundo, estrecho y serpenteante, con una longitud ligeramente superior a 12,5 km (límite marcado por la marea equinoccial). El mismo corresponde a un modelo de meandros intrustados en su parte más alta, estando la parte más baja fuertemente antropizada desde principios del siglo XX (López, 2015) por las construcciones portuarias en las localidades de San Esteban de Pravia y de San Juan de la Arena.

El régimen de mareas del estuario es mesotidal, con mareas semi-diurnas anuales que varían entre 1,0 y 4,6 m, siendo en general las mareas de más de 2 m durante más del 70% del año. Las mezclas de agua predominantes se llevan a cabo según un modelo verticalmente homogéneo y un tipo dinámico sincrónico. El aumento de las corrientes de marea tiende a ocupar los márgenes occidentales, mientras que el vaciado drena hacia el lado oriental (Flor *et al.*, 1998).

3. PROBLEMÁTICA DE LA CONTAMINACIÓN POR MERCURIO

El mercurio es considerado actualmente como un contaminante global ya que su dispersión desde las fuentes de emisión a lo largo de la superficie terrestre, ha llegado a lugares aislados sin la presencia de focos de emisión como por ejemplo la Antártida. El mercurio es un metal pesado que presenta un importante número de compuestos o especies que son tóxicas en bajas concentraciones. El elemento no presenta ningún papel biológico conocido por lo que la asimilación de sus especies por los organismos es innecesaria y a partir de ciertas dosis, pueden producir efectos adversos para el organismo receptor. Una característica importante del mercurio es su elevado carácter «orgánico» ya que por una parte aparece de forma natural en compuestos organometálicos y por otra, tiene una importante afinidad por diferentes tipos de materia orgánica lo que es de vital importancia para comprender su afección hacia los organismos.

Atendiendo a su ciclo global, la liberación de este elemento al medioambiente se produce bien por fuentes naturales (incendios, erupciones volcánicas, meteorización de formaciones geológicas ricas en el elemento, emisiones de suelos, etc.) o por fuentes antrópicas (minería, combustión de combustibles fósiles, vertidos industriales, etc.). Una vez liberado el elemen-

to al medio y dependiendo de sobre qué compartimento ambiental, el mercurio puede sufrir una serie de transformaciones ambientales que incluyen a modo resumen: reacciones fotoquímicas, oxidación y reducción química, transformaciones microbianas, etc. Centrándonos en los ecosistemas acuáticos, la principal especie introducida a estos medios es la forma soluble Hg^{2+} la cual, es depositada desde la atmosfera por la lluvia o introducida por la lixiviación de suelos y rocas. Una vez esta especie es introducida en el medio, puede ser captada por los organismos y rápidamente absorbida por los tejidos. La principal problemática de su aporte a los ecosistemas acuáticos es que las bacterias realizan procesos de detoxificación para autoprotegerse de este elemento no esencial. Estos mecanismos naturales se producen bien reduciendo la especie Hg^{2+} a Hg^0 (menos asimilable y por tanto menos tóxica) o bien transformando el Hg^{2+} a una molécula orgánica mediante un proceso de metilación, lo que da lugar a una especie organometálica catiónica denominada metilmercurio (CH_3Hg^+), la cual es mucho mejor asimilada por los organismos y por tanto más perjudicial. Este último proceso, es el que mayor problemática ambiental plantea. El metilmercurio al ser una especie fácilmente asimilable por los organismos y no tener un papel biológico por lo que es persistente en los organismos, es bioacumulado y transferido entre organismos a través de la cadena trófica, biomagnificándose su problemática y llegando al ser humano. Debido al riesgo de su presencia en los ecosistemas y a la conciencia tomada sobre su aficción al medio y a los organismos, en las últimas décadas este elemento se ha convertido en un objetivo ambiental prioritario, abandonado su producción y uso a nivel global. Sin embargo, debido a su persistencia en el medioambiente, este elemento sigue siendo unos de los principales contaminantes a escala global.

4. MERCURIO EN EL MEDIOAMBIENTE LOCAL DEL ESTUARIO DEL NALÓN

La dispersión de mercurio en el estuario del río Nalón es el resultado evidente del desarrollo de los procesos de alteración supergénica en los yacimientos y en los residuos generados por las actividades mineras. Los productos de proceso son, tanto partículas sólidas que contienen mineralización como productos asociados y que son dispersadas por el viento y las aguas, como iones y complejos de metal disueltos en las aguas. Afectan, por tanto, a todos los compartimentos ambientales del estuario tanto inorgánicos (aguas, sedimentos de canal y marisma), como orgánicos (vegetación y organismos). Estos últimos, además de bioacumular este elemento, pueden transferirlo y biomagnificarlo a otros organismos que, *a priori*, no estarían directamente impactados, como, por ejemplo, los herbívoros a los carnívoros que se alimentan de los mismos. En definitiva, se ha producido una aficción generalizada de medioambiente local con una extensión e intensidad que es dependiente de diferentes parámetros, tanto propios de las mineralizaciones de las áreas mineras y los residuos en ellas depositados (movilidades de los elementos, asociaciones geoquímicas, etc.), como externos (topografía, climatología, tipo de vegetación, tipo de organismo, etc.). Basándose en esto, se describen a continuación los principales datos recabados en investigaciones del grupo de Investigación del Subsuelo y Medioambiente (ISYMA) en los

últimos años en diferentes compartimentos ambientales del estuario del río Nalón.

4.1. Marismas

Las marismas del estuario del río Nalón cubren una superficie total aproximada de 34 ha, de las cuales, aproximadamente 27 ha corresponden a áreas de marismas activas sometidas a procesos de crecimiento y decrecimiento topográfico por la acción de cauce principal, y 7 ha corresponden a áreas de marismas inactivas las cuales, solamente sufren aportes o erosiones en momentos de avenidas extraordinarias. Las marismas son un ecosistema clave en el funcionamiento del estuario pudiendo actuar como sumidero o foco de emisión de contaminantes hacia en canal principal u otros compartimentos ambientales. En los siguientes subapartados se presentan los resultados de los últimos estudios realizados sobre estas áreas.

Mercurio en los sedimentos de las marismas

Los sedimentos que conforman las marismas, que mayoritariamente se presentan en tamaños limo-arcilla, constituyen un medio ideal para la deposición y atrapamiento del Hg durante los ciclos tidales del estuario. Asimismo, su colonización por parte de especies vegetales como el *Scirpus maritimus var. compactus*, *Phragmites australis* y *el Juncus maritimus* origina que estas especies vegetales también puedan acumular mercurio en sus tejidos y ser fuente de aporte de Hg hacia los sedimentos a través de sus residuos. De acuerdo a García-Ordiales *et al.* (2020a) las concentraciones del Hg total en los sedimentos superficiales varían entre 0,380 to 6,650 $\mu\text{g g}^{-1}$, y aproximadamente las concentraciones de Metilmercurio (MeHg) en los mismos sedimentos se encuentra entre <5 a 37,7 ng g^{-1} representando menos del 1% del Hg total.

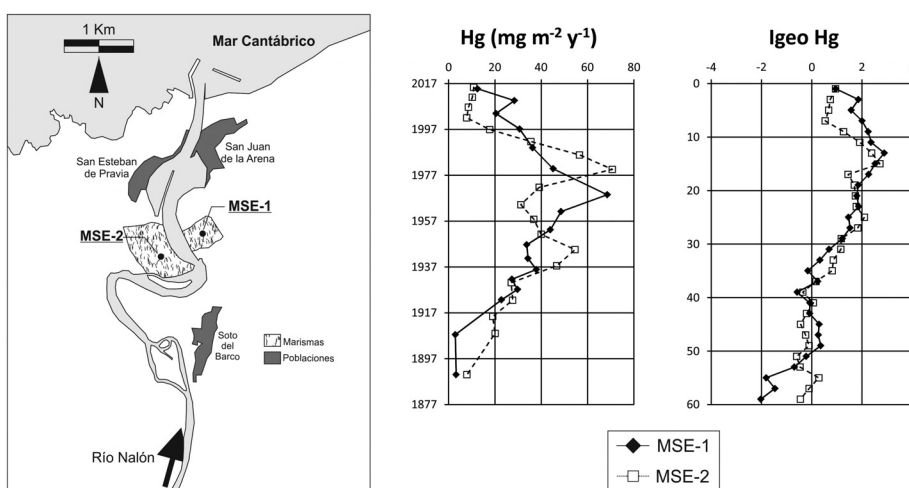


Fig. 1. Dataciones y enriquecimiento de las concentraciones de Hg en dos «corer» de las marismas del estuario del río Nalón (García-Ordiales *et al.*, 2019)

Por otra parte, las marismas representan un elemento muy importante para la reconstrucción histórica de la contaminación recibida por el estuario ya que son un medio no sometido a gran variabilidad espaciotemporal. Mediante el empleo de «corers» de 60 cm de profundidad, García-Ordiales *et al.* (2019a) realizaron una reconstrucción histórica de la contaminación sufrida por el estuario (Fig. 1). En este estudio, se relacionaron las edades de los sedimentos mediante técnicas de datación de Cs¹³⁷ y Pb²¹⁰, las concentraciones de Hg total a lo largo de los perfiles de sedimento y la producción histórica de las minerías de carbón y Hg como potenciales fuentes de aporte del elemento. Los resultados mostraron que el Hg acumulado en las marismas procedía mayoritariamente de las minas de Hg de la cuenca, descartando un aporte importante del elemento por parte de la minería de carbón. Por otra parte, con los datos de este estudio junto con los de otro estudio previo (García-Ordiales *et al.*, 2015) se estimó que en la actualidad 1 t de Hg se encuentra almacenada en los sedimentos de las marismas y que este Hg solamente representa el 1% del Hg que ha fluido hacia el medio estuario y costero.

Mercurio en la biota de las marismas

De las especies vegetales que han colonizado las marismas, la halófito *Juncus maritimus* es la de mayor biomasa y representatividad cubriendo más del 60% del área de marismas. Las concentraciones de Hg en diferentes partes de esta especie (Fig. 2) fueron analizadas por García-Ordiales *et al.* (2020b). En general, la concentración total de Hg en los *Juncus maritimus* analizados varió entre 0,12 a 3,32 $\mu\text{g g}^{-1}$, lo que muestra una importante bioacumulación del elemento por parte de esta especie. Mayoritariamente el mercurio captado por la planta queda inmovilizado en las raíces (72%) y rizomas (17%) enterrados en el sedimento, siendo la parte aérea la que presenta las menores concentraciones (11%). Esto implica un potencial inmovilizador de esta especie sobre el Hg transferible a la misma y que parece especialmente efectivo sobre el Hg inorgánico, de acuerdo a los resultados reportados en este estudio. Sin embargo, a pesar de no haberse realizado determinaciones de MeHg en las diferentes partes del *Juncus maritimus* analizadas, los autores sí que observaron que el MeHg presente en los sedimentos presentó correlaciones significativas ($p < 0,05$) superiores a 0,6 con el Hg presente en las partes aéreas. Esto sugiere una movilización de esta especie tóxica desde el sedimento hacia la parte aérea e implica un potencial riesgo de transferencia hacia la cadena trófica por parte de animales herbívoros los cuales pueden biomagnificarlo hacia depredadores carnívoros.

4.2. Canal principal

El canal del estuario es la zona por donde discurre el flujo principal, abarcando más del 80% de la superficie estuarina. Debido a su gran sección hídrica y a su mayor caudal, esta parte del estuario tiene la mayor capacidad de transporte y por tanto el material particulado influenciado por la contaminación fluye a través de él, quedando parte retenido en los sedimentos del canal y otra desembocando en el medio marino inmediato. Debido a ello, es la parte del estuario que mayor número de estudios ha sufrido y cuyos resultados más relevantes se exponen en los siguientes subapartados.

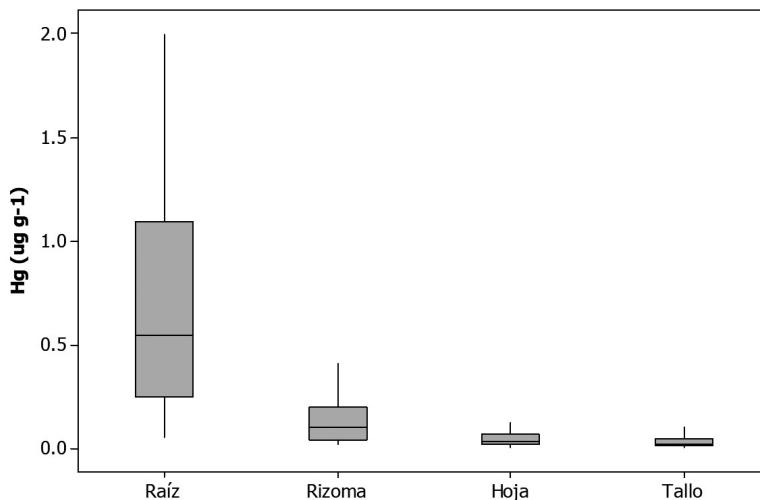


Fig. 2. Concentraciones de Hg en diferentes órganos de la especie *Juncus maritimus* en las marismas del estuario del río Nalón

Mercurio en la columna de agua del canal del estuario

La concentración de Hg disuelto en las aguas de estuario es dependiente del flujo del río y, por tanto, de la estación del año. En general, las concentraciones de Hg son mayores durante los periodos de estiaje cuando el caudal del río es mínimo, estando en torno a 4 ng l^{-1} (García-Ordiales *et al.* 2019b). Por el contrario, las concentraciones de Hg disuelto son mínimas durante el periodo de lluvias con el máximo caudal del río, reduciéndose a aproximadamente la mitad que en el periodo de menor flujo hidrológico (2 ng l^{-1}). Mayoritariamente, el mercurio disuelto se encuentra en forma de mercurio inorgánico (Hg^{2+}), siendo la especie orgánica, el MeHg, de escasa presencia con concentraciones que representan de manera general menos del 1% del Hg total disuelto. Por otro lado, la mayor parte el Hg en las aguas se encuentra en forma particulada que en general presentan coeficientes de reparto (K_d) superiores a 5. Al contrario que en la fase disuelta, durante los periodos de mayor caudal las concentraciones de Hg en el material particulado son mayores (aprox. 8 ng l^{-1}) como consecuencia de arrastres sólidos producidos por las precipitaciones. Similar a lo que ocurre en la fase disuelta, la mayor parte del mercurio particulado corresponde a Hg inorgánico, aunque en este caso, las concentraciones de MeHg ganan más protagonismo representando en algunas muestras hasta un 3% del total de Hg particulado (Tabla 1).

Hg en los sedimentos del canal del estuario

El medio sedimentario del canal principal del estuario ha sido uno de los compartimentos que más ha sido estudiado debido a su gran importancia dentro del estuario del río Nalón. Los estudios realizados por el Servicio Regional de Puertos del Principado de Asturias entre 2003-2011 mostraron que las concentraciones de Hg total en las áreas portuarias del estuario variaron entre 0,15

Tabla 1. Concentraciones de Hg inorgánico (Hg(II)) y Metilmercurio (MeHg) en la fase disuelta (D) y particulada (P) de la columna de agua del estuario del río Nalón en diferentes regímenes de caudal

	General	DHg (II) (ng l ⁻¹)	DMeHg (pg l ⁻¹)	TDHg (ng l ⁻¹)	PHg(II) (ng l ⁻¹)	PMeHg (pg l ⁻¹)	TPHg (ng l ⁻¹)
Caudal medio (n=17)	Media	3,54	7,73	3,54	5,23	19,21	5,25
	Mediana	3,67	7,25	3,67	5,56	20,96	5,58
	SD	0,95	3,67	0,96	1,30	11,20	1,31
	Min.	1,97	3,01	1,98	2,89	4,31	2,90
	Max.	5,09	15,25	5,10	7,64	42,75	7,68
Caudal estiaje (n=17)	Media	4,02	18,13	4,04	5,04	25,82	5,07
	Mediana	3,88	16,82	3,89	5,00	14,54	5,03
	SD	1,33	6,84	1,33	1,84	19,13	1,84
	Min.	2,36	2,95	2,37	2,59	7,85	2,62
	Max.	7,73	34,52	7,75	9,03	55,70	9,04
Caudal avenida (n=17)	Media	2,13	5,68	2,14	8,37	18,14	8,39
	Mediana	2,18	5,11	2,19	9,09	21,64	9,11
	SD	0,70	2,09	0,70	4,20	11,05	4,21
	Min.	0,74	2,48	0,75	2,98	2,78	2,98
	Max.	3,48	9,71	3,48	15,59	36,96	15,63

y 1,56 $\mu\text{g g}^{-1}$. Posteriormente, García-Ordiales *et al.* (2018) reportan valores muy similares a los históricos del Servicio Regional de Puertos, pero en este caso, para todo el estuario, estando las concentraciones de Hg total entre 0,10 y 1,33 $\mu\text{g g}^{-1}$ (Fig. 3). En este estudio se muestra la importante dependencia de las concentraciones de Hg con respecto a la granulometría del sedimento, siendo las zonas con granulometrías más finas, como es el caso del puerto de San Esteban de Pravia, donde se detectaron las mayores concentraciones del elemento. En el mismo estudio, se reporta que las concentraciones de MeHg en los sedimentos se encuentran entre 0,30 y 0,86 ng g^{-1} (Fig. 3), representando menos del 0,1% del Hg total. Esta baja metilación del mercurio se asocia a la presencia de azufre en los sedimentos el cual, parece ser el factor limitante de los procesos de metilación, debido a su abundancia.

Por otra parte, García-Ordiales *et al.* (2019c) estudiaron mediante el empleo de la bacteria bioluminiscente *vibrio fischeri* la toxicidad de los sedimentos. En el estudio se reporta que la toxicidad media de los sedimentos del estuario es de 499 TU g^{-1} , muy por encima de las 100 TU g^{-1} consideradas como umbral para la no existencia de toxicidad, alcanzándose en áreas concretas, como el puerto de San Esteban de Pravia, valores de 1470 TU g^{-1} . En el mismo estudio, se analizó la influencia de las diferentes concentraciones biodisponibles de cinco elementos (As, Hg, Ni, Pb y Zn) sobre la toxicidad determinada en los sedimentos. La conclusión fue que el Hg y el As, elementos relacionados con la minería de Hg en la región, fueron los elementos que más influyen en la toxicidad de los sedimentos y que, por tanto, son los de mayor preocupación medioambiental en los sedimentos del estuario.

Por otro lado, García-Ordiales *et al.* (2020a) estudiaron la secuencia sedimentaria del canal principal mediante sondeos profundos de entre 9 a 27 m de

ANÁLISIS DE LA PRESENCIA DE MERCURIO EN DIFERENTES COMPARTIMENTOS AMBIENTALES DEL ESTUARIO DEL RÍO NALÓN COMO CONSECUENCIA DE LA MINERÍA

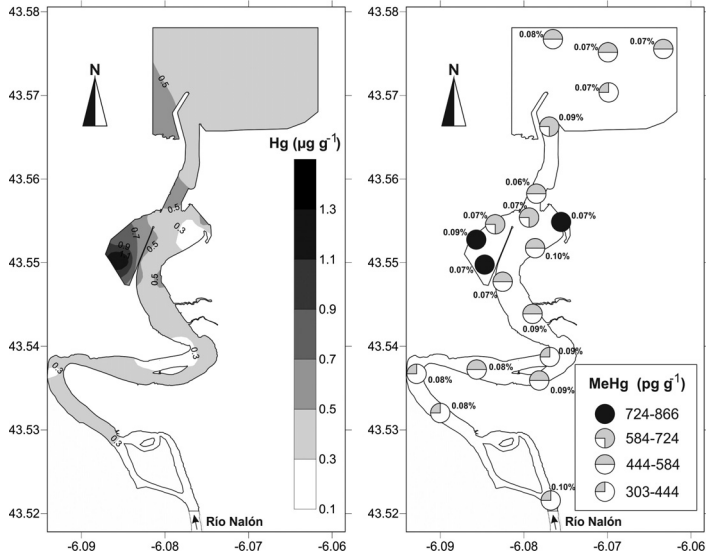


Fig. 3. Concentraciones de Hg y MeHg en los sedimentos superficiales del estuario del río Nalón (García-Ordiales et al., 2018)

longitud (Fig. 4). En los cuatro sondeos analizados, los perfiles de concentración de Hg en los sedimentos mostraron una gran similitud con los estudiados en las marismas, con picos bien definidos en áreas concretas de la columna sedimentaria. A pesar de no haber sido datados, la similitud de los perfiles entre ambas áreas permitió realizar cálculos para la reconstrucción de la secuencia cronológica de los sedimentos. Mediante los mismos, se determinó que las zonas donde se encontraban las máximas concentraciones parecían tener una edad similar a la de los sedimentos de las marismas, por lo que, la minería de Hg fue la causa del enriquecimiento de este elemento en el canal principal.

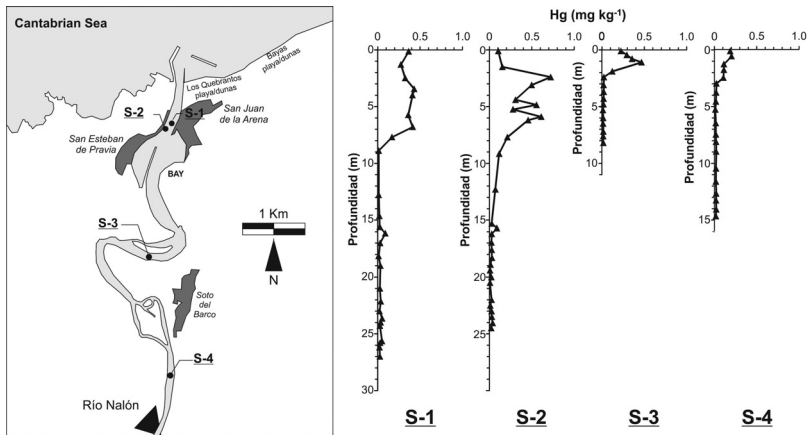


Fig. 4. Concentraciones de Hg en la columna sedimentario de 4 sondeos realizados en el canal principal del estuario del río Nalón (García-Ordiales et al., 2020a)

Mercurio en la biota del canal del estuario

Contrariamente a lo que sucede en el medio sedimentario, el compartimento biológico ha sido el menos estudiado en el canal principal del estuario. Solamente se han realizado algunas medidas puntuales sobre diferentes especies de organismos, no pudiendo obtener conclusiones precisas debido al bajo número de muestras analizadas. Los resultados disponibles y el número de muestras de cada especie analizada se presentan en la Tabla 2.

Tabla 2. Concentraciones de Hg en diferentes organismos en el canal principal del estuario del río Nalón

Especie	N	Hg ($\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco)
Crassostrea gigas	5	0,87 \pm 0,33
Ruditapes decussatus	3	1,19 \pm 0,27
Procambarus clarkii	2	0,19 \pm 0,012
Patella vulgata	8	0,26 \pm 0,09

4.3. Área costera próxima

Debido a que el río Nalón es el principal proveedor de nutrientes y otros elementos disueltos en la columna de agua, así como de material sedimentario a la zona costera central del Principado de Asturias, en los últimos años se han realizados diferentes investigaciones para conocer el impacto ocasionado por la contaminación que fluye desde la desembocadura del río Nalón hacia el medio costero inmediato. En los siguientes párrafos se presentan los resultados más relevantes obtenidos hasta la fecha.

Mercurio en los sedimentos del área costera

La geoquímica de los sedimentos costeros, más concretamente, de los presentes en los principales arenales de la región ha sido estudiada recientemente por Sanz-Prada *et al.* (2020). Anteriormente, García-Ordiales *et al.* (2017) presentaron concentraciones de diferentes elementos en las fracciones finas (<63 μm) de los sedimentos de playas al este de la desembocadura del río Nalón hasta el Cabo Peñas. En este primer trabajo, debido a que solamente se analizó la fracción donde predominantemente se acumulan los metales pesados, y de entre ellos el Hg, las concentraciones presentadas difieren bastante de las recientemente presentadas por Sanz-Prada *et al.* (2020). De acuerdo a este primer trabajo, la concentración total de Hg en la fracción fina varía entre 4,56 a 36,50 $\mu\text{g g}^{-1}$, siendo la playa de los Quebrantos, localizada en la desembocadura del Nalón, la que mayor concentración promedio de Hg presentaba. En el caso del estudio de Sanz-Prada *et al.* (2020), en el cual se analizaron las fracciones generales del sedimento (< 2mm), las concentraciones de Hg en los sedimentos de las playas son muy inferiores a lo anteriormente reportado debido a la dilución que sufren las concentraciones por la presencia mayoritariamente de arenas silíceas en las muestras. De acuerdo a los resultados reportados, la mediana de la concentración de Hg en los arenales del litoral asturiano es de 0,07 $\mu\text{g g}^{-1}$, y en el caso de los arenales que también analizaron García-Ordiales *et al.* (2017), la mediana de la concentración de Hg es de 0,10 $\mu\text{g g}^{-1}$, lo que denota

un ligero enriquecimiento de las concentraciones de Hg debido a los aportes del río Nalón. Para soportar esta afirmación de enriquecimiento, Sanz-Prada *et al.* (2020) realizaron un análisis de conglomerados de las muestras analizadas, mostrando que las muestras de estos arenales se diferencian de los del resto de la región, y que, en su caso, las concentraciones de Hg son un factor clave para su diferenciación.

Mercurio en la biota costera

La biota en el área costera de influencia del río Nalón apenas ha sido estudiada. Solamente algunos ejemplares de mejillones de esta zona han sido analizados en términos de su concentración de Hg. De acuerdo a la Tabla 3, a pesar de que como se ha mostrado en los párrafos anteriores el estuario es un ambiente importantemente impactado por el Hg, en las áreas de influencia los organismos no muestran *a priori* una bioacumulación significativa de este elemento.

Tabla 3. Concentraciones de Hg en muestras de mejillón en el área costera de influencia del estuario del río Nalón

Localización	Hg ($\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco)
Playa San Pedro	0,13
Playa El Aguilar	0,17
Playa Garrincha	0,17
Playa Bayas	0,16
Playa Sta. María del Mar	0,36
Playa Xagó	0,14
Media Costa Asturias	0,54

5. CONCLUSIONES

Las labores mineras abandonadas en la cuenca del río Nalón han producido un importante impacto ambiental que ha alcanzado a los ecosistemas de transición fluvio-costera e incluso a áreas marinas próximas a la desembocadura. Las concentraciones de Hg detectadas en diferentes medios y organismos del área estuarina y costera sugieren que el Hg es un contaminante global en esta zona y que el mismo ha sido trasferido a los diferentes compartimentos ambientales, agua, sedimento y biota, generando una importante afección ambiental.

La presencia de mercurio disuelto en las aguas del estuario es escasa debido a su insolubilidad, siendo mayoritaria su presencia en la fase particulada de la columna de agua. Esta predominancia en forma sólida condiciona su mayor presencia y dispersión en los sedimentos del canal y de las marismas, siendo mayoritarias sus concentraciones en zonas de depósito de materiales finos donde la capacidad de transporte fluvial es menor. En el caso de las marismas, la transferencia del mercurio hacia las plantas halófitas puede producir la emisión del contaminante desde las plantas afectadas hacia la atmósfera por los procesos de respiración de las mismas, transfiriendo la problemática a otro compartimento ambiental.

Por otro lado, la presencia, aunque escasa de MeHg, pone de relieve la problemática de este elemento, ya que su fácil transferencia hacia los organismos puede iniciar el proceso de biomagnificación, alcanzando niveles de la cadena trófica que de otra forma no deberían estar afectados por la presencia de este elemento. A pesar de que la minería fue clausurada hace más de 50 años, la persistencia de este elemento en el medioambiente hace que aun hoy en día, a pesar de la atenuación natural de los medios, este contaminante siga siendo fuente de problemas en el área estuarina y costera inmediata. Esto pone de relevancia la necesidad de actuar en primer término sobre los focos de emisión para eliminar los aportes y así poder en un futuro desarrollar medidas de gestión encaminadas a reducir en la medida de lo posible su incidencia sobre el medio. Las concentraciones actuales de mercurio en el estuario, condicionan la gestión de este espacio pues su presencia junto con las de otros contaminantes asociados como el arsénico, hacen que su manejo ambiental sea de especial dificultad. La removilización de los sedimentos para su gestión, puede dar lugar a liberaciones de especies de mercurio que pueden ser fácilmente biodisponibles para los organismos, afectando de manera significativa a la calidad ambiental del estuario. Las investigaciones realizadas por el grupo de investigación liderado por el profesor Jorge Loredó han permitido conocer más en profundidad las transferencias existentes entre diferentes vectores ambientales del estuario, siendo esta información de vital importancia para la correcta interpretación y gestión de esta área de gran valor ecológico.

AGRADECIMIENTOS

Los diferentes estudios sobre el estuario del Nalón han sido financiados mediante los proyectos del Plan Nacional de Ministerio de Economía, Industria y Competitividad METRAMER [MINECO-13-CGL2013-44980-R] y ECOMER [MINECO-18-CGL2017-84268-R], y los del Plan Regional del Ministerio de Educación y Ciencia del Principado de Asturias [FC-15-GRUPIN14-067 y FC-GRUPIN-IDI/2018/000196] cuyo investigador principal ha sido Jorge Loredó.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Fernández-Martínez, R., Larios, R., Gómez-Pinilla, I., Gómez-Mancebo, B., López-Andrés, S., Loredó, J., Ordóñez, A., Rucandio, I., 2015. Mercury accumulation and speciation in plants and soils from abandoned cinnabar mines. *Geoderma*, 253: 30-38.
- Flor, G., Ceñal, R. C., González, M. S., Ortega, M. I., 1998. Aspectos morfológicos, dinámicos y sedimentológicos del estuario del Nalón (Asturias, noroeste de España). *Trabajos de Geología*, 20(20): 3-39.
- Flor, G., Peón, A., 2004. Rasas y superficies de erosión continental en el relieve alpídico del noroeste peninsular y los depósitos terciarios. *Geomorfología do NW da península ibérica*, 13-31.
- García-Ordiales, E., Flor-Blanco, G., Roqueñí, N., Covelli, S., Cienfuegos, P., Álvarez, R., Fontolan, G., Loredó, J., 2020a. Anthropocene footprint in the Nalón estuarine sediments (northern Spain). *Marine Geology*, 106167.
- García-Ordiales, E., Roqueñí, N., Loredó, J., 2020b. Mercury bioaccumulation by *Juncus maritimus* grown in a Hg contaminated salt marsh (northern Spain). *Marine Chemistry* (En revisión)

- García-Ordiales, E., Cienfuegos, P., Roqueñí, N., Covelli, S., Flor-Blanco, G., Fontolan, G., Loredó, J., 2019a. Historical accumulation of potentially toxic trace elements resulting from mining activities in estuarine salt marshes sediments of the Asturias coastline (northern Spain). *Environmental Science and Pollution Research*, 26(4): 3115-3128.
- García-Ordiales, E., Roqueñí, N., Loredó, J., Covelli, S., Cienfuegos, P., Fontolan, G., Sanz-Prada, L., 2019b. Behaviour of Hg species in the mesotidal zone of the Nalón estuary (Asturias, northern Spain). *EGU2019*, Vol. 21: EGU2019-13400
- García-Ordiales, E., Roqueñí, N., Rico, J. M., Cienfuegos, P., Álvarez, R., Ordoñez, A., 2019c. Assessment of the toxicity toward *Vibrio fischeri* in sediments of a mining impacted estuary in the north of Spain. *Science of the Total Environment*, 660: 826-833.
- García-Ordiales, E., Covelli, S., Rico, J. M., Roqueñí, N., Fontolan, G., Flor-Blanco, G., Cienfuegos, P., Loredó, J., 2018. Occurrence and speciation of arsenic and mercury in estuarine sediments affected by mining activities (Asturias, northern Spain). *Chemosphere*, 19: 281-289.
- García-Ordiales, E., Alonso-Fernández, D., Cienfuegos, P., Roqueñí, N., 2017. Análisis geoquímico de los arenales de la región central de Asturias (Norte de España). *XII Congreso Nacional de Geoquímica XI Congreso Ibérico de Geoquímica*, 1:
- García-Ordiales, E., Loredó, J., Cienfuegos, P., Covelli, S., Flor-Blanco, G., Fontolan, G., Roqueñí, N., Ordoñez, A., Flor, G., 2015. Metales pesados y metaloides en sedimentos de las Marismas del Estuario del río Nalón (Norte de España). *Comunicações Geológicas*, 102: 69-72.
- Larios, R., Fernández-Martínez, R., Silva, V., Loredó, J., Rucandio, I., 2012. Arsenic contamination and speciation in surrounding waters of three old cinnabar mines. *Journal of Environmental Monitoring*, 14(2): 531-542.
- López, J., 2015. Evolución morfosedimentaria e histórica de los estuarios asturianos Navia, Nalón, Avilés, Villaviciosa, Ribadesella. *Tesis doctoral del Departamento de Geología*. Universidad de Oviedo, España.
- Loredó, J., Ordoñez, A., Álvarez, R., 2006. Environmental impact of toxic metals and metalloids from the Muñón Cimero mercury-mining area (Asturias, Spain). *Journal of Hazardous Materials*, 136(3): 455-467.
- Loredó, J., Soto, J., Álvarez, R., Ordoñez, A., 2007. Atmospheric monitoring at abandoned mercury mine sites in Asturias (NW Spain). *Environmental Monitoring and Assessment*, 130: 201-214.
- Loredó, J., Petit-Domínguez, M. D., Ordoñez, A., Galán, M. P., Fernández-Martínez, R., Alvarez, R., Rucandio, M.I., 2010. Surface water monitoring in the mercury mining district of Asturias (Spain). *Journal of hazardous materials*, 176(1-3): 323-332.
- Luque, C., Gutiérrez Claverol, M., 2006. *La minería del mercurio en Asturias. Rasgos históricos*. Ed. Eujoa, Mieres, España.
- Matanzas, N., Sierra, M. J., Afif, E., Díaz, T. E., Gallego, J. R., Millán, R., 2017. Geochemical study of a mining-metallurgy site polluted with As and Hg and the transfer of these contaminants to *quisetum* sp. *Journal of Geochemical Exploration*, 182: 1-9.
- Ordoñez, A., Silva, V., Galán, P., Loredó, J., Rucandio, I., 2014a. Arsenic input into the catchment of the River Caudal (Northwestern Spain) from abandoned Hg mining works: effect on water quality. *Environmental geochemistry and health*, 36(2): 271-284.
- Ordoñez, A., Álvarez, R., Loredó, J., 2014b. Soil pollution related to the mercury mining legacy at Asturias (Northern Spain). *International Journal of Mining, Reclamation and Environment*, 28(6): 389-396.
- Ordoñez, A., Álvarez, R., Loredó, J., 2013. Asturian mercury mining district (Spain) and the environment: a review. *Environmental Science and Pollution Research*, 20(11): 7490-7508.

- Sanz-Prada, L., Garcia-Ordiales, E., Roqueñí, N., Gil, J.A.G., Loredó, J., 2020. Geochemical distribution of selected heavy metals in the Asturian coastline sediments (North of Spain). *Marine Pollution Bulletin*, 156: 111263.
- Silva, V., 2011. *Incidencia de la minería abandonada de mercurio sobre las aguas y sedimentos de la cuenca del río Caudal*. Tesis doctoral. Universidad de Oviedo, Oviedo, España.