

# Distribución geoquímica de Arsénico en los sedimentos y entorno del Lago de la Cueva, Parque Natural de Somiedo (Asturias)

M. Pilar Mata (1\*), Alejandra Vicente de Vera García (2), Mario Morellón Marteles (3), Juana Vegas Salamanca (4), J. Sánchez-España (1), Juan A. Rodríguez García (1)

(1) Instituto Geológico y Minero. La Calera, 1, 28760 Tres Cantos (Madrid) p.mata@igme.es; j.sanchez@igme.es; ja.rodriguez@igme.es

(2) Instituto Pirenaico de Ecología, Avda. Montañana, 1005. Zaragoza 50059. Alejandra@vicentedevera.es

(3) CITIMAC, Facultad de Ciencias. Universidad de Cantabria. Avda. de los Castros mario.morellon@unicam.es

(4) Instituto Geológico y Minero. Rios Rosas 23, 28003 Madrid j.vegas@igme.es

**Palabras Clave:** Arsénico, hematites, Sedimentos lacustres Somiedo. | **Key Words:** Arsenic, hematite, lacustrine sediments, Somiedo.

## INTRODUCCIÓN

El lago de La Cueva (Monumento Natural “Conjunto Lacustre de Somiedo”) está situado a 1.600 m de altitud y como lago de alta montaña es muy sensible a los cambios ambientales. Los perfiles geoquímicos a lo largo de un sondeo de 66 cm tomado en lago (valores cualitativos de Fluorescencia de rayos-X tomados cada centímetro), revelaron altos valores de Fe y As, con tendencias y evolución vertical similares. Tras realizar la datación del sedimento, estos valores correspondían a niveles depositados durante el periodo en el que la mina de hierro de Santa Rita estuvo en explotación (1956 - 1978) (Vicente de Vera, 2015). En este trabajo se ha procedido a realizar una exploración preliminar del contenido en As de los sedimentos y entorno del lago con objeto de conocer la fuente del As y evaluar su posible movilidad para determinar en qué forma estos altos valores de As pueden afectar al estado ecológico y químico del lago.

## CONTEXTO GEOLÓGICO

El lago de La Cueva tiene unas dimensiones de  $7.5 \times 10^4$  m<sup>2</sup>, un volumen de  $5 \times 10^5$  m<sup>3</sup> y una profundidad máxima de 21 m. El registro sedimentario comprende los últimos ca. 1000 años y está compuesto por una alternancia de limos carbonatados detríticos con intercalaciones de niveles masivos de composición siliciclástica que cambian drásticamente a limos rojizos masivos con alto contenido en hematites y dolomita detrítica en la parte superior, a partir de finales del siglo XIX, (Vicente de Vera, 2015; Morellón *et al.*, 2016). Las minas de hierro de Santa Rita se encuentran dentro de su cuenca de drenaje y están encajadas en la unidad “*Caliza del Devónico superior de la Fm. Alba*”. Los escasos estudios existentes sobre la

mineralización de la Mina de Santa Rita describen que este yacimiento encaja en dolomías cristalinas. La paragénesis consiste principalmente en hematites masiva, reemplazando dolomías, o en brechas (Martínez Álvarez y Díaz González, 1975).

## MATERIALES Y MÉTODOS

Durante los años 2014 y 2015 se llevaron a cabo campañas de campo para estudiar el registro sedimentario reciente y el funcionamiento limnológico (Sánchez España *et al.*, en revisión y Vicente de Vera 2015). En función de los resultados previos obtenidos en los sondeos, se recogieron 5 muestras de sedimento del lago, 10 muestras de suelo y sedimentos superficiales de las escombreras y 13 correspondiente la mineralización *in situ*. La composición mineralógica se ha determinado por Difracción de Rayos X. El estudio textural se ha realizado tanto en fragmentos de roca/sedimento como en láminas delgadas pulidas mediante un Microscopio electrónico de barrido (MEB) JEOL 6010Plus dotado con sistema de microanálisis. La composición química se ha obtenido por Fluorescencia de RX y por ICP-MS. Todos estos análisis se han realizado en los laboratorios generales del IGME.

## RESULTADOS

Las rocas encajantes de la mineralización consisten en dolomías cristalinas con escaso contenido en calcita y areniscas ricas en cuarzo. La mineralización consiste en hematites reemplazando dolomita con un contenido en Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de hasta 55,04 %.

La composición mineralógica por Difracción de RX corresponde mayoritariamente a hematites y dolomita

con escaso contenido en cuarzo y calcita. Las muestras de suelo además tienen cuarzo y filosilicatos tipo illita en pequeña cantidad.

	<i>As</i>	<i>Sb</i>	<i>Mo</i>	<i>Ni</i>	<i>Pb</i>	<i>V</i>
S5	2020	34	36	28	42	94
MSR15	1869	37	31	9	34	20
MSR7	5	<1	2	9	7	1
C-6 cm	538	20	30	29	40	82
C-24 cm	410	16	19	18	20	57

**Tabla 1.** Rangos de concentración ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) para muestras representativas: suelos (S 5), mineralización de dolomita y hematites (MSR15), dolomía encajante (MSR7) y sondeo (C) a 6 y 24 cm.

En ninguna de las muestras analizadas se ha podido detectar otros minerales portadores o con capacidad de adsorción de Arsénico como Ferrihidrita, Arsenolita ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ), Escorodita ( $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), o sulfuros del tipo Arsenopirita ( $\text{FeAsS}$ ) o Löllingita ( $\text{FeAs}_2$ ).

El estudio textural de las muestras por MEB corrobora los resultados obtenidos por DRX. La hematites y la dolomita son los minerales mayoritarios de las muestras de la mineralización *in situ*, de las escombreras o de los suelos. La hematites forma agregados globulares de 5-10 micras formados por cristales fibrosos de 1-2  $\mu\text{m}$  y la dolomita se presenta como romboedros de hasta 20-30  $\mu\text{m}$ . Otras fases minoritarias son calcita rellenando venas y poros. El análisis de energía dispersiva de la hematites muestra indicios de Arsénico (hasta 1,31 % en peso). Aunque las cantidades de As en hematites son bajas, en varios análisis puntuales de cristales globulares de hematites se ha detectado también Al, lo que podría indicar, o bien cierto grado de sustitución atómica del Fe por Al en el propio hematites (Cornell y Schwertmann, 2003), o también la presencia de algún otro óxido de As-Al en muy pequeña cantidad.

## DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

El origen de los valores anómalos de arsénico encontrados en los sedimentos del lago de La Cueva y en los suelos del entorno es debido a la presencia de As en la mineralización y su posterior transporte y sedimentación al lago por escorrentía debido a la actividad minera de la zona durante la segunda mitad del siglo XX. Con los datos disponibles, el portador del As en la mineralización parece ser la hematites. En este sentido, y aunque en menor proporción que otros óxidos de Fe como la ferrihidrita o la goethita, el hematites puede adsorber una cierta cantidad de As (Singh et al., 1988). No obstante, no se debe descartar la presencia, en pequeñas concentraciones no detectables por DRX ni por MEB, de pequeñas cantidades de óxidos de As o de As-Al.

La composición química del agua del lago a 0,5, 5, 10, 15, y 20 m de profundidad (Sánchez-España et al, en

revisión) muestra contenidos en As ( $<1 \mu\text{g/l}$ ) que se sitúan claramente por debajo de los niveles legales permitidos (en torno a los  $10 \mu\text{g/l}$  según Real Decreto 140/2003). Las bajas concentraciones de As en el agua en un entorno rico en As parecen indicar que por el momento no se están produciendo reacciones químicas a partir del portador (óxidos) que impliquen movilidad de As a la red hidrológica. En todo caso, el tamaño micrométrico de los cristales de hematites detectado por MEB, implica que estas partículas pueden mantenerse en suspensión en el agua del lago y también depositarse como una fina capa sobre el substrato rocoso de la orilla pudiendo ingerirse por herbívoros y afectando al epiliton del lago.

Un estudio más detallado del portador del As, ligado a ensayos de biodisponibilidad del mismo podría dar la clave para predecir con seguridad cómo este elemento puede afectar en un futuro a la calidad ecológica y química del entorno.

## AGRADECIMIENTOS

Proyecto financiado por IGME-2419 (2014-2017) “SINGER” y proyecto GECANT (CGL2017-82703-R).

## BIBLIOGRAFÍA

- Cornell, R.M. & Schwertmann, U. (2003): The iron oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses. Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 664 p.
- Martínez Álvarez, J.A. & Díaz González, S. (1975): Estudio de las mineralizaciones de hierro en las inmediaciones del lago “La Cueva”, en la región de los lagos de Saliencia (Somiedo-Oviedo). Boletín Geológico y Minero T. LXXXVI-V, 496-504.
- Morellón, M., Vegas, J., Mata, M.P., Vicente de Vera, A., Rodríguez-García, J.A., Sánchez-España, F.J., Barreiro-Lostres, F., (2016): The environmental impact on the geomorphology of high-mountain areas: The sedimentary record of Lake La Cueva (Somiedo Natural Park, Asturias). En: Comprendiendo el relieve: del pasado al futuro. IGME, Madrid (Spain), 135 - 142.
- Sánchez-España, J., Vegas, J., Morellón, M., Mata, M.P., Rodríguez García, J.A. (en revisión): Hydrogeochemical characteristics of Saliencia lakes (Somiedo Natural Park, NW Spain): trophic state and relation with anthropogenic pressures. Boletín Geológico y Minero.
- Singh, D.B., Prasad, G., Rupainwar, D.C. & Singh, V.N. (1988): As(III) removal from aqueous solution by adsorption. Water, Air, Soil Pollut., **42**, 373-386.
- Vicente de Vera, A., (2015): Respuesta sedimentaria en lagos alpinos ante el impacto antrópico: el registro sedimentario del Lago de la Cueva, Parque Natural de Somiedo (Asturias), Facultad de Ciencias Geológicas.. Universidad Complutense de Madrid, Madrid, España, 51 pp.