

Distribución de elementos traza en el registro de la Turbera de Roñanzas (Asturias, España)

Trace element distribution in the geological record of Roñanzas Peat Bog (Asturias, Northern Spain)

Laura Moreno ⁽¹⁾, José Luis R. Gallego ⁽²⁾, José E. Ortiz ⁽¹⁾, Trinidad Torres ⁽¹⁾ y Carlos Sierra ⁽²⁾

⁽¹⁾ Laboratorio de Estratigrafía Biomolecular. E.T.S.I. Minas de Madrid. C/Ríos Rosas 21, 28003 Madrid. laura.moreno@upm.es; joseeugenio.ortiz@upm.es

⁽²⁾ Departamento Explotación y Prospección de Minas, Universidad de Oviedo. C/Gonzalo G. s/n, 33600 Mieres, Asturias. jgallego@uniovi.es

ABSTRACT

The Pb, Zn and Hg concentrations in the peat-bog samples of the Roñanzas record, that covers the last 8000 cal. BP, reveal a relationship with natural processes (climate, vulcanism) together with the atmospheric pollution linked to ancient minning, industrial activities, and agricultural development in northern Spain. There are metal enrichments along the peat profile probably related to the Roman Period, after 1700 AD and the Industrial Revolution and, in some cases, during the Visigod (Hg) and Islamic (Zn) Periods and Medieval Age (Pb, Zn). These processes are also observed in other European records, indicating that atmospheric pollution was produced globally, although with local particularities.

Key words: Trace elements, peat bog, paleoenvironment, Holocene, northern Spain

Geogaceta, 46 (2009), 123-126

ISSN: 0213683X

Introducción

En los últimos años los conocimientos adquiridos sobre el funcionamiento y naturaleza de las turberas han contribuido notablemente al estudio de la evolución paleoclimática y al seguimiento de los cambios ambientales globales. Entre las diferentes técnicas empleadas, se encuentra el análisis de los biomarcadores (cf. Ficken *et al.*, 1998), el contenido en macrorrestos vegetales (Barber *et al.*, 1994), el contenido en amebas con «testa» o «caparazón» (*testae amoebae*) (Charman, 2002), la palinología (Mary *et al.*, 1988), los índices de humificación (Blackford y Chambers, 1993) y las relaciones de isótopos estables (White *et al.*, 1994). Asimismo, recientemente se ha iniciado el análisis del contenido en elementos traza para la reconstrucción temporal de la composición atmosférica que, a su vez, está relacionada con aspectos paleoambientales o antrópicos. De hecho, diversos estudios (Martínez Cortizas *et al.*, 2002; Shotyk, 2002) han revelado que la contaminación atmosférica de origen antrópico por elementos pesados, como el Pb y Cu, comenzó hace por lo menos 3.000 años.

En este sentido cabe mencionar que la génesis de turberas ombrotóricas, como la de Roñanzas (Asturias), está directa-

mente relacionada con las precipitaciones y, en consecuencia, son especialmente sensibles a las variaciones climáticas y a la influencia antrópica en la atmósfera (Charman, 2002).

En este trabajo se realiza una reconstrucción de las condiciones paleoambientales a partir del contenido inorgánico (Pb, Zn, Hg) del registro de la turbera de Roñanzas, que cubre los últimos 8.000 años cal. BP, y servirá para completar los resultados obtenidos a partir del análisis de la fracción lipídica (Ortiz *et al.*, 2008).

Situación Geográfica y Geología

La Turbera de Roñanzas (UTM 350,005; 4799,985; 250 m) está situada en el término municipal de Llanes, Asturias (Fig. 1). Se trata de una turbera actualmente dominada por esfagnos (musgos) junto con ericáceas, de unos 80.000 m² de extensión, con un registro de 2 m de potencia. Se desarrolla sobre una antigua plataforma de abrasión (rasa) en cuarcitas de la Formación Oville del Ordovícico. La parte inferior del registro (Fig. 2), está constituida por lutitas turbosas negras, mientras que la superior consiste en turba marrón con abundantes macrorrestos vegetales.

Metodología

Datación por carbono-14

Las dataciones se llevaron a cabo en turba seleccionada a 20, 75, 125 y 175 cm de profundidad en el Centro Nacional de Aceleradores (CSIC, Sevilla), siguiendo una limpieza con HCl y NaOH y neutralizando con agua destilada. A continuación, se produjo la combustión de la muestra transformándola en CO₂ y posteriormente éste se transformó en grafito y se analizó en un espectrómetro de masas con acelerador de partículas.

Geoquímica inorgánica

Se realizó un análisis químico multielemental sobre la fracción total de duplicados de muestras recogidas cada 5 cm. Las muestras se secaron a 40°C para minimizar las pérdidas de elementos volátiles y, posteriormente, se practicó una desagregación manual. Los análisis se realizaron en los laboratorios «Activation Laboratories Ltd.» (Ancaster, Canada). Previamente al análisis se realizó una digestión en microondas mediante ataque ácido con HCl, HNO₃, HClO₄ y HF. La cuantificación de los elementos se realizó mediante espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES); específicamente el Hg se midió mediante espectrometría de absorción

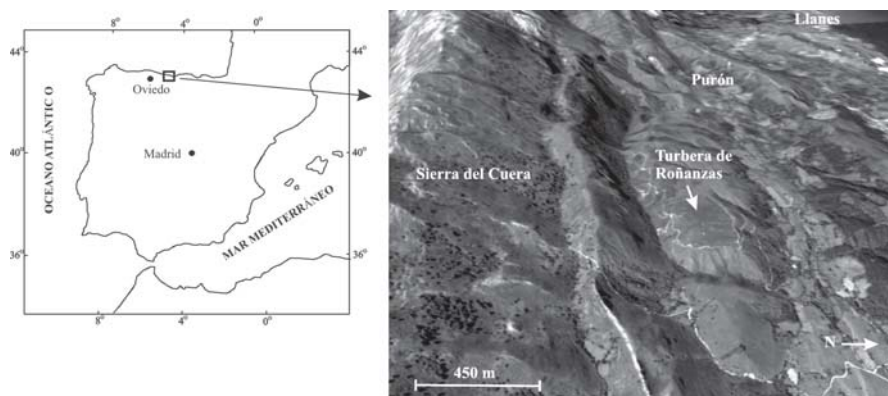


Fig. 1.- Situación geográfica de la Turbera de Roñanzas.

Fig. 1.- Geographical setting of Roñanzas peat bog.

atómica sin llama (método del vapor frío). Los límites de detección para el Pb y Zn son de 1 mg/kg mientras que para el Hg es de 5 μ g/kg. El error total de las determinaciones fue menor del 5%.

Resultados y discusión

Las dataciones de carbono-14 de los cuatro niveles analizados (Fig. 2) se emplearon para establecer una escala cronológica por tramos. Este resultado modifica la cronología conocida del registro de la turbera de Roñanzas (cf. Mary *et al.*, 1973). En consecuencia, la cronología que se adoptó en Ortiz *et al.* (2008) se debe modificar de acuerdo a la que se presenta en este trabajo.

La distribución vertical de elementos en los registros geológicos está controlada por la composición mineralógica del material, el ambiente geoquímico, la meteorización, el biorreciclado y la contaminación atmosférica (Grigal, 2003). En consecuencia, resulta de gran importancia poder diferenciar entre fuentes antropogénicas y naturales y, por ello, se debe determinar el fondo natural de cada elemento.

Para interpretar los valores de Pb, Zn y Hg no se ha considerado el «rango normal» de las concentraciones de los mismos en turbas e histosoles ya que la propia dinámica de las turberas ombrotroficas (acumulación de materia orgánica vegetal por encima del nivel freático y, por tanto, alimentadas por las precipitaciones) hace que el aporte mayoritario de estos elementos a las mismas sea de origen atmosférico, a diferencia de las turberas minerotroficas (alimentadas por aguas superficiales y subterráneas). Además, dado que la concentración de estos elementos está muy influenciada por la contaminación actual (Martínez Cortizas *et al.*, 1997, 1999,

2002; Grigal, 2003) habría que considerar como valores de referencia los presentes en turbas depositadas anteriormente a la acción antrópica. En este sentido diversos autores (Martínez Cortizas *et al.*, 1997, 2002; Weiss *et al.*, 1997; Bränvall *et al.*, 1999; Renberg *et al.*, 2002; Kylander *et al.*, 2005) observan que la concentración natural del Pb previa a la contaminación atmosférica de origen antrópico en diversas turberas europeas era inferior a 2 mg/kg, interpretando que valores comprendidos entre 5-15 mg/kg reflejaban actividad minera preindustrial.

En lo relativo al Zn y al Hg las concentraciones en períodos anteriores al desarrollo de actividades mineras son inferiores a 2 mg/kg y 40 μ g/kg, respectivamente (Martínez Cortizas *et al.*, 1997, 1999; Grigal, 2003). Así, en el registro de Roñanzas se consideran como «anomalías» las concentraciones de Pb que superen el valor de 5 mg/kg, para el Zn las que sobrepasen 10 mg/kg y para Hg las superiores a 100 μ g/kg.

Se considera que factores como el pH (4,4), situado dentro del rango de las turberas ombrotroficas, o el contenido en materia orgánica (el TOC es prácticamente constante, oscilando entre el 50 y 55%), no han afectado en gran manera a modificar el contenido de estos elementos a lo largo del perfil que se caracterizan por tener una alta adsorción en la turba, especialmente Pb y Hg (Grigal, 2003; Kalymikova *et al.*, 2008).

Pb

La distribución de la concentración de Pb a lo largo del registro (Fig. 2) presenta una gran similitud con los perfiles obtenidos por Martínez Cortizas *et al.* (2002) y Kylander *et al.* (2005) en turberas ombrotroficas gallegas.

En la base del perfil (190-160 cm, 8.000-6.000 cal. BP- Fig. 2) existen concentraciones moderadamente más altas que en el resto del registro que podrían estar relacionadas con un aporte eólico procedente del Sahara (cf. Kylander *et al.*, 2005), o el comienzo de la agricultura, cuyos primeros indicios datan del 7.500 cal. BP para el noroeste de España (Peña Chocarro *et al.*, 2005) lo que provocó una deforestación. En este sentido los biomarcadores (Ortiz *et al.*, 2008) indican el desarrollo de un episodio seco en la base de la serie que pudo favorecer los procesos eólicos. No se puede descartar que el alto contenido de Pb se deba a la diferente litología del tramo basal: las arcillas pudieran estar enriquecidas en este elemento a diferencia de la turba (cf. Fábregas Valcarce *et al.*, 2003).

Posteriormente aparece un enriquecimiento relativo (15 mg/kg) entre los 95 y 75 cm (ca. 400 BC-200 AD), que podría relacionarse con la actividad minera del Pb en la época romana (cf. Martínez Cortizas *et al.*, 1997, 2002). En este sentido cabe mencionar que la contaminación atmosférica por Pb comenzó aproximadamente hace unos 2.800 años, alcanzando el primer gran máximo al comienzo del Período Romano. De hecho, se estima que el 60% de la producción romana del Pb provenía de España (Nriagu, 1983) y en las cercanías de la zona de estudio se explotaron las minas de Asiego (Cabrales) y Argayón (Peñamellera Baja) (Rodríguez Gerente *et al.*, 2006). En Francia, Alemania, Noruega, Bélgica, Escocia y Suiza también se observan enriquecimientos similares de Pb en la época romana (Kempter, 1997; Bränvall *et al.*, 1999; Shotyk, 2002; Renberg *et al.*, 2002; Weiss *et al.*, 2002).

Con la caída del Imperio Romano la concentración de Pb decrece alcanzando valores mínimos. Desde los 40 cm (ca. 1.150 AD) se inicia una tendencia ascendente aunque es a partir de los 30 cm (ca. 1.490 AD), cuando se hace más acusada, llegando a valores de 128 mg/kg a partir de la segunda mitad del S. XIX, que se relaciona con el inicio de la segunda revolución industrial y la actividad posterior.

El descenso de los valores de Pb a techo del registro, aunque podría relacionarse con el cierre de minas en localidades de Llanes, Cabrales y Peñamellera Baja (cf. Rodríguez Terente *et al.*, 2006), es un fenómeno de carácter global (Kempter, 1997; Bränvall *et al.*, 1999; Shotyk, 2002; Weiss *et al.*, 2002). Este descenso importante del Pb se observa también en localidades de Galicia (Martínez-Cortizas *et al.*, 2002).

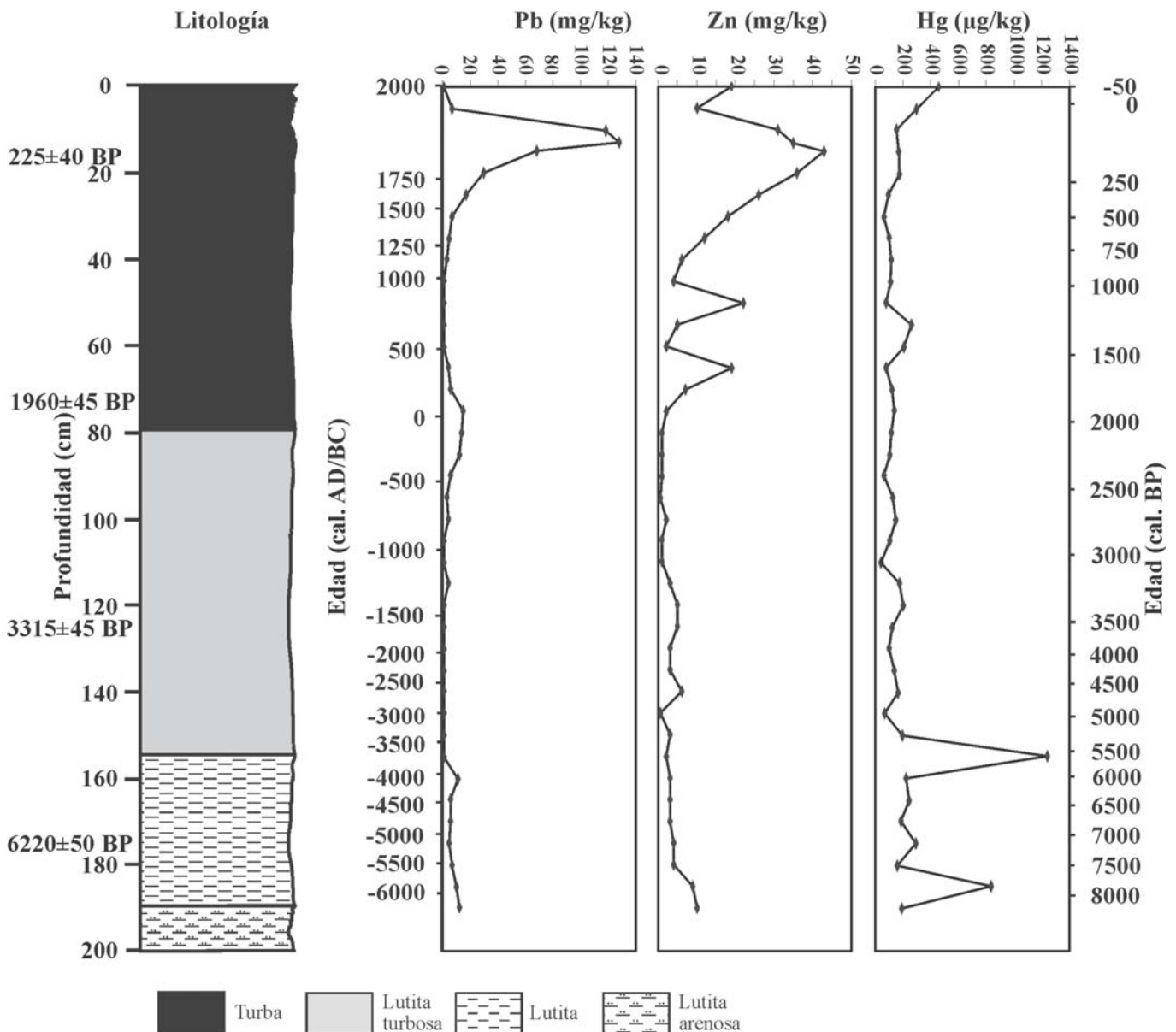


Fig. 2.- Columna estratigráfica del registro de la Turbera de Roñanzas junto con los valores de la concentración del Pb, Zn y Hg y la escala cronológica.

Fig. 2.- Stratigraphic section of Roñanzas record and downcore plots of Pb, Zn, and Hg together with the chronological scale.

Zn

En la base del registro de Roñanzas existen dos muestras con una concentración de Zn superior al valor medio (Fig. 2) que se correlacionan con contenidos relativamente elevados en Pb. Sin embargo, en el perfil de Pb se observa que las muestras con valores altos continúan hasta los 160 cm, por lo que no se debe descartar que estos valores altos de Zn pudieran estar asociados a la litología del muro de la serie (lutitas frente a turba en el resto del registro).

A diferencia del registro del Pb, en el del Zn no se observa un máximo durante el Período Romano, al igual que en otras turberas del norte de la Península Ibérica:

Martínez Cortizas *et al.* (1997) indica que en el norte peninsular, los primeros indicios de contaminación atmosférica registrados en turbas se sitúan alrededor del año 1.000 DC. Esto coincide con lo observado en nuestro estudio, ya que el contenido en Zn asciende de forma pronunciada en torno a los 70 cm (ca. 300 AD) y 50 cm (ca. 850 AD), coincidente con la minería de la Alta Edad Media. Tras un intervalo en que la concentración del Zn, descendiendo, vuelve a aumentar a partir de ca. 1.000 DC, coincidiendo con un auge en la explotación de yacimientos de zinc en las cercanías de la turbera en los siglos XIX y XX (minas de Purón, Merodiosuarías, Argayón, Poo de Cabrales y Asiego). La actividad minera alcanzó la

máxima producción en 1871, para descender de forma paulatina a partir de la década de los 80 al igual que la del Pb (Rodríguez Terente *et al.*, 2006), como se registra en Roñanzas (Fig. 2). Sin embargo, Martínez Cortizas *et al.* (1997) indican que en los últimos 30 años el norte peninsular ha sufrido una importante contaminación por Zn que se manifiesta en la tendencia ascendente de dicho elemento en los 5 cm más superficiales de la serie de Roñanzas.

Hg

Diversos estudios (Martínez Cortizas *et al.*, 1999; Fábregas Valcarce *et al.*, 2003; Roos-Barraclough *et al.*, 2002) in-

dican que el ciclo global del mercurio no sólo se puede emplear para determinar los efectos de la actividad humana, sino también como una herramienta para realizar reconstrucciones paleoambientales.

El Hg, al ser un elemento volátil, de baja solubilidad en agua y con alto tiempo de residencia en la atmósfera, puede viajar a grandes distancias y, posteriormente, depositarse según las condiciones climáticas. Según Martínez Cortizas *et al.* (1999) y Fábregas Valcarce *et al.* (2003) la acumulación de Hg es mayor en los períodos fríos que en los templados.

No obstante, las emisiones de Hg desde épocas históricas, fundamentalmente ligadas a la extracción de cinabrio, hacen que en los registros sedimentarios la concentración de Hg generado por la actividad antrópica se sume al de origen natural siendo, en ocasiones, difíciles de diferenciar (Martínez Cortizas *et al.*, 1999).

En el registro de Roñanzas se observan concentraciones altas del Hg (ca. 200 µg/kg) en la base del registro (190-155 cm; 8.000-5.700 cal. BP) (Fig. 2) que no se pueden asociar a la acción antrópica y tampoco al descenso de la temperatura, ya que este tramo corresponde al Período Atlántico, caracterizado por temperaturas moderadas. En nuestra opinión, estos valores son consecuencia de la mayor aridez, interpretada a partir de los biomarcadores del sedimento (Ortiz *et al.*, 2008) o a la presencia de arcillas (Grigal, 2003).

Los dos máximos tan marcados de los niveles de 185 cm (7.840 cal. BP) y 155 cm (5.700 cal. BP) (Fig. 2) se podrían correlacionar con los Eventos fríos 5 y 4 de Bond *et al.* (2001). Sin embargo, esto no explicaría los valores tan altos que ni tan siquiera se han alcanzado durante los períodos en los que ha habido contaminación atmosférica por Hg (el máximo es de 500 µg/kg, cf. Martínez Cortizas *et al.*, 1999). De forma similar, Roos-Barracough *et al.* (2002) observan valores muy altos en esta época en turberas suizas asociándolas a la actividad volcánica, fundamentalmente de Francia, Alemania e Islandia, que también pudieron quedar reflejados en la turbera de Roñanzas.

Posteriormente se observan ligeros ascensos de la concentración Hg a los 140 cm (ca. 4.650 cal. BP), 120 cm (ca. 3.400 cal. BP) y 100 cm (2.700 cal. BP) de profundidad que podrían correlacionarse con los eventos fríos (cf. Bond *et al.*, 2001), aunque el último también pudiera reflejar cierta contaminación por labores mineras (cf. Martínez Cortizas *et al.* 1999).

Entre 285 BC-200 AD (85-70 cm) y alrededor de 500-650 AD (60-55 cm) se observan otros ligeros ascensos en la concen-

tración del Hg que tentativamente se asociarían a la minería de los romanos y visigodos, respectivamente.

La presencia generalizada de un máximo en la curva de Hg coincidente con el inicio de la actividad minera en Almadén que, incluso se deja notar en Galicia (cf. Martínez Cortizas *et al.*, 1999), no es tan pronunciado en la turbera de Roñanzas (25 cm, con concentraciones cercanas a 200 µg/kg). A partir de ese momento se observa un ascenso importante de la concentración del Hg a techo del registro como consecuencia de la actividad industrial, llegando a concentraciones de 450 µg/kg, similares a las obtenidas por Martínez Cortizas *et al.* (1999).

Conclusiones

Los perfiles de distribución del Pb, Zn y Hg a lo largo de los 8.000 cal BP que representa el registro de la turbera de Roñanzas tienen una estrecha relación con procesos naturales (temperatura, aridez, vulcanismo) así como con la contaminación atmosférica ligada a la explotación minera, en general, y al desarrollo industrial, aunque también posiblemente con el desarrollo de la agricultura en el norte peninsular. Se observan máximos en todos los perfiles de concentraciones de los elementos estudiados durante el Periodo Romano así como a partir del 1.700 AD y la segunda Revolución Industrial y, en algunos casos durante el Período Visigodo (Hg), Árabe (Zn) y Edad Media (Pb, Zn). Este fenómeno guarda una estrecha similitud con lo observado en turberas situadas en Galicia (Martínez Cortizas *et al.*, 1997, 1999, 2002; Fábregas Valcarce *et al.*, 2003) y otras zonas europeas, indicando que la contaminación atmosférica se produjo a nivel global, aunque con particularidades locales (efectos de la minería local).

Referencias

Barber, K.E., Chambers, F.M., Maddy, D., Stoneman, R. y Brew, J.S. (1994). *Holocene*, 4, 198-205.

Blackford, J.J. y Chambers, F.M. (1993). *International Peat Journal*, 5, 7-24.

Bond, G., Kromer, B., Beer, J., Muscheler, R., Evans, M.N., Showers, W., Hoffmann, S., Lotti-Bond, R., Hajdas, I. y Bonani, G. (2001). *Science*, 294, 2130-2136.

Brännvall M.L., Bindler, R., Renberg, I., Emterud, O., Bartnicki, J. y Billström, K. (1999). *Environmental Science Technology*, 33, 4391-4395.

Charman, D.J. (2002). *Peatlands and Environmental Change*, John Wiley and Sons, 301 p.

Fábregas Valcarce, R., Martínez Cortizas, A., Blanco Chao, R. y Chesworth, W. (2003). *Journal of Archaeological Science*, 30, 859-871.

Ficken K.J., Barber K.E. y Eglinton, G. (1998). *Organic Geochemistry*, 28, 217-237.

Grigal, D.F. (2003). *Journal Environmental Quality*, 32, 393-405.

Kalmykova, Y., Strömvall, A.-M. y Steenari, B.-M. (2008). *Journal of Hazardous Materials*, 152, 885-891.

Kempter, H., Görres, M. y Frenzel, B. (1997). *Water, Air and Soil Pollution*, 100, 367-377.

Kylander, M.E., Weiss, D.J., Martínez Cortizas, A., Spiro, B., García-Sánchez, R. y Coles, B.J. (2005). *Earth and Planetary Science Letters*, 240, 467-485.

Martínez Cortizas, A., Pontevedra Pombal, X., Nóvoa Muñoz, J.C. y García-Rodeja, E. (1997). *Water, Air and Soil Pollution*, 100, 387-403.

Martínez Cortizas, A., Pontevedra-Pombal, X., García-Rodeja, E., Nóvoa-Muñoz, J.C. y Shotyk, W. (1999). *Science*, 284, 939-942.

Martínez Cortizas, A., García-Rodeja, E., Pontevedra Pombal, X., Nóvoa Muñoz, J.C., Weiss, D. y Cheburkin, A. (2002). *The Science of the Total Environment*, 292, 33-44.

Mary, G., de Beaulieu, J.L. y Médus, J. (1973). *Bulletin de la Société Géologique de France, supplément*, XV, 37-38.

Nriagu, J.O. (1983). *Lead and Lead Poisoning in the Antiquity*. Wiley, Nueva York, 437 p.

Ortiz, J.E., Gallego, J.R., Torres, T., Moreno, L. y Villa, R. (2008). *Geogaceta*, 44, 79-82.

Peña-Chocarro, L., Zapata, L., Iriarte, M.J., González Morales, M. y Straus, L. (2005). *Journal of Archaeological Science*, 32 (4), 579-587.

Renberg, I., Brännvall, M.L., Bindler, R. y Emteryd, O. (2002). *The Science of the Total Environment*, 292, 45-54.

Rodríguez Terente, L.M., Luque Cabal, C. y Gutiérrez Claverol, M. (2006). *Trabajos de Geología*, 26, 19-55.

Roos-Barracough, F., Givélet, N., Martínez-Cortizas, A., Goodsite, M.E., Biesler, H. y Shotyk, W. (2002). *The Science of the Total Environment*, 292, 129-139.

Shotyk, W. (2002). *The Science of the Total Environment*, 292, 19-31.

Weiss, D., Shotyk, W., Boyle, E.A., Kramers, J. D., Appleby, P.G. y Cheburkin, A.K. (2002). *The Science of the Total Environment*, 292, 7-18.

White, J.W.C., Ciais, P., Figge, R.A., Kenny, R. y Markgraf, V. (1994). *Nature*, 367, 153-156.