

El problema ambiental del manejo de carbón y materiales relacionados durante más de 150 años en la costa asturiana (NO de España): El caso de la Playa de San Lorenzo

The environmental problem of handling coal and related materials for more than 150 years on the Asturian Coast (NW Spain): The San Lorenzo Beach case

O problema ambiental do manuseamento de carvão e matérias relacionadas durante mais de 150 anos na Costa Asturiana (Noroeste de Espanha): o caso da Playa de San Lorenzo

P. Tomillo¹, I. Suárez-Ruiz^{1*}, M. Díaz-Somoano¹, J. Ribeiro², D. Luis¹

Recebido em 29/10/2019 / Aceite em 06/11/2019

Publicado online em julho de 2020

© 2020 LNEG – Laboratório Nacional de Energia e Geologia IP

Artigo original
Original article

Resumen: El manejo de carbón y otros materiales durante más de 150 años ha generado altos niveles de contaminación en áreas del NO de España. Este trabajo investiga las manchas carbonosas que aparecen periódicamente en la playa de San Lorenzo (Gijón) y que se muestrearon entre 2018 y 2019. Se cuantificaron por petrografía los tipos de partículas orgánicas (e.g., carbón, coque de carbón y de petróleo, etc.) y se determinó el rango de los carbonos presentes en las muestras. Los elementos inorgánicos fueron determinados por ICP-ES/MS y algunos elementos (As, Cu, Hg, Li, Pb, Sb, Se, Sr, V, Y y Zn) aparecen en altas concentraciones respecto de las descritas para carbonos e incluso con respecto a las descritas para la corteza continental (caso del Re e Y). Gijón y sus playas están rodeadas por industrias e instalaciones que manejan carbón por lo que se sugiere como origen de las manchas negras las actividades desarrolladas en esas instalaciones.

Palabras-clave: Gijón, Playa San Lorenzo, manchas negras, carbón, impacto ambiental.

Abstract: The management of coal and other related materials for more than 150 years have generated a high level of pollution in areas of the NW Spain. This work contains a petrographic and inorganic geochemical study of the periodic occurrence of black stains on the San Lorenzo beach (Gijón). A set of samples were taken from these occurrences among 2018 and 2019. Organic petrography allowed the different types of organic particles (e.g., coal, coal coke, pet coke, etc.) to be quantified and the rank of the coals present in the samples to be established. Major and trace elements were determined by ICP-ES/MS. The results showed that some elements (As, Cu, Hg, Li, Pb, Sb, Se, Sr, V, Y, and Zn) are in higher concentrations than those described for the worldwide hard coals, and the upper continental crust (Re and Y). Taking into account that Gijón town and its beaches are surrounded by a coal mine, a steel company, a coal power plant, a coal park, etc., and El Musel (a bulk seaport), it is probable that these are the sources for the materials that form the black stains resulting from the continuous industrial activity carried out at those facilities.

Keywords: Gijón, San Lorenzo beach, black stains, coal, environmental impact.

Resumo: O manuseamento de carvão e outros materiais por mais de 150 anos gerou elevados níveis de contaminação em áreas do noroeste da

Espanha. Neste trabalho investigam-se as manchas carboníferas que aparecem periodicamente na Playa de San Lorenzo (Gijón) e que foram amostrados entre 2018 e 2019. A tipologia de partículas orgánicas (por exemplo, carvão, coque de carvão e coque de petróleo, etc.) foi quantificada através da petrografia e foram definidas as gamas de carvões presentes nas amostras. Os elementos inorgânicos foram determinados por ICP-ES/MS e alguns elementos (As, Cu, Hg, Li, Pb, Sb, Se, Sr, V, Y e Zn) aparecem em elevadas concentrações quando comparados com os valores descritos em carvões e também em relação aos teores descritos para a crosta continental (caso de Re e Y). Gijón e as suas praias são rodeadas por um conjunto de indústrias e instalações que lidam com carvão, o que sugere que as atividades realizadas nessas instalações são potenciais fontes destas manchas negras.

Palavras-chave: Gijón, Playa San Lorenzo, manchas negras, carvão, impacto ambiental.

¹ Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono (INCAR-CSIC). Francisco Pintado Fe 26, 33011, Oviedo, España.

² Universidade de Coimbra, Departamento de Ciências da Terra Coimbra, e Instituto de Ciências de Terra – Polo do Porto, Portugal.

*Autor correspondiente/Corresponding autor/Autor correspondente: isruiz@incar.csic.es

1. Introducción

La extensa actividad de gestión del carbón que involucra los procesos de extracción tanto por minería a cielo abierto como subterránea, depuración, molienda y cribado, transporte, almacenamiento... y finalmente su conversión a nivel industrial (por ejemplo su combustión para la obtención de energía eléctrica y su carbonización para la obtención de coque que después será empleado en la industria metalúrgica y siderúrgica, etc...) y otros materiales carbonosos relacionados con él han generado un alto nivel de contaminación de todo tipo y han dejado los entornos naturales (suelos, ríos, estuarios, mares, playas y arenales, etc...) altamente contaminados por material orgánico particulado, principalmente carbón. Este el caso de algunas zonas litorales

como las playas y arenales de la provincia de Asturias (Noroeste de España), que aparecen muy contaminados, algunos de manera permanente, por partículas carbonosas. En esta región, Asturias, la intensa actividad relacionada con el carbón se inició hace unos 200 años, a pesar de que pequeñas explotaciones locales de carbón para uso doméstico ya eran conocidas desde el siglo XIII. El problema de la contaminación del medio natural por material carbonoso particulado en esta región no es nuevo ni exclusivo de esta ya que han sido descritos e investigados casos similares en otros países (*e.g.*, Mukhopadhyay *et al.*, 1997; Ghosh *et al.*, 2003; Yang *et al.*, 2008a, b; Vöröš *et al.*, 2018a, b), los cuales han sido tanto productores como consumidores de carbón durante décadas.

De acuerdo con lo anteriormente indicado, el objetivo de este trabajo se basa en la investigación petrológica y geoquímica de las manchas negras, comúnmente atribuidas a carbón, en la playa de San Lorenzo, Gijón. La presencia de estas manchas, que tienen un gran impacto visual, varía de constante a intermitente (Fig. 1). La ciudad de Gijón y sus playas, Arbeyal, Poniente y San Lorenzo, se encuentran rodeadas por una mina de carbón (actualmente clausurada), una compañía siderúrgica, una central eléctrica de carbón, un parque de carbones, una planta de cemento y el puerto de El Musel, que es el puerto marítimo granelero más grande de España. De acuerdo con la Autoridad Portuaria de Gijón (2018, 2019), El Musel gestiona anualmente más de ~ 10 millones de toneladas de carbón principalmente y otros productos relacionados.

En la figura 1 se puede observar como con relativa frecuencia, debido a los fuertes vientos, se producen polvaredas de carbón procedentes de las parvas acumuladas en los diques del puerto. Estas polvaredas llegan tanto a los arenales como a la propia ciudad de Gijón.

2. Toma de muestras y procedimientos analíticos

Durante las campañas de muestreo realizadas en los años 2018 y 2019 se recogieron un total de 27 muestras correspondientes a las manchas negras que aparecen en la playa de San Lorenzo. Una vez en el laboratorio, estas muestras fueron lavadas con agua dulce para eliminar las sales del agua marina y posteriormente secadas en estufa a temperaturas entre 35-40 °C y durante un periodo de entre 24 a 48 horas. Seguidamente, y con el fin de determinar en qué tamaño de partícula se acumula la fracción

orgánica (carbón y materiales relacionados) se tamizaron en seco todas las muestras empleando una tamizadora CISA RP.10 con tamices de apertura de malla de 3,15, 2,0, 1,0 y 0,5 mm de diámetro.

Tanto las muestras totales como las fracciones granulométricas obtenidas se prepararon para realizar análisis petrográficos siguiendo una modificación de la norma ISO 7404/2 (2009). Los análisis petrográficos consistieron en el conteo por puntos de los diferentes componentes orgánicos identificados en las manchas negras de la playa según la norma ISO 7404/3 (2009) además de las medidas de reflectancia de la vitrinita de los carbones según Norma ISO 7404/5 (2009). Para la realización de estos análisis se utilizaron microscopios ópticos de reflexión con objetivos de inmersión en aceite de Leica (MPV Combi y DM 4500P con cámara de fotos DFC 420 C incorporada).

Para la realización de los análisis de geoquímica inorgánica se procedió a la separación de las partículas carbonosas de la arena de la playa (posteriormente desechada) de manera manual. Seguidamente, la fracción carbonosa separada se trituró a un tamaño de partícula adecuado para los análisis de los elementos inorgánicos mayoritarios, minoritarios y tierras raras usando ICP-ES/MS, estos análisis se realizaron en los laboratorios de Bureau Veritas Minerals Analysis Lab. (Vancouver, Canada). Las medidas para el contenido en Hg se hicieron empleando un analizador de mercurio Leco AMA 254.

La naturaleza gráfica de algunas partículas identificadas en las manchas negras se confirmó por Espectroscopia Micro-Raman. El equipo utilizado fue un Jobin Yvon LabRam HR UV 800 con Laser de longitud de onda de 532 nm (24,3 mW).

3. Resultados y Interpretación

3.1. Análisis granulométrico

Las fracciones granulométricas obtenidas tras el tamizado de las muestras indican que las partículas orgánicas (principalmente carbón) tienden a concentrarse principalmente en las fracciones comprendidas entre 0,5 y 2,0 mm. Esto es consistente para la mayoría de las muestras analizadas. Además, también se encontraron fragmentos de carbón de mayor tamaño ($\varnothing > 2-3$ cm) en áreas de la playa sometidas a una mayor influencia del oleaje y mareas.



Figura 1. Polvaredas de carbón y manchas negras en la playa de San Lorenzo en Gijón (noroeste de España).

Figure 1. Dust storms of coal and black stains at the San Lorenzo beach, Gijón (NW Spain).

Figura 1. Poeiras de carvão e manchas negras na praia de San Lorenzo em Gijón (Noroeste de Espanha).

3.2. Petrografía orgánica

Los análisis petrográficos permitieron identificar y cuantificar los diferentes componentes orgánicos presentes en las manchas negras de la playa además de determinar su composición que es altamente heterogénea. Estos componentes orgánicos son carbón, coque de carbón, coque de petróleo, chares (residuos / inquemados de la combustión del carbón), partículas alteradas térmicamente y grafito, tal y como se observa en la figura 2.

El carbón es el componente más abundante de las manchas negras, con porcentajes entre el 90 y el 100% (vol.). Además del carbón, se ha encontrado coque de carbón que en algunas muestras alcanza porcentajes de ~10%, vol. mientras que en otras es inexistente; partículas térmicamente alteradas desde trazas a cantidades del 1,3%; siguiendo con el coque de petróleo y los chares en cantidades inferiores al 1%, vol. y solo en algunas muestras, y finalmente trazas de grafito en forma de escamas. La fracción carbonosa de las muestras está constituida en todos los

casos, y a excepción de los fragmentos de carbón con mayor tamaño y que se encuentran aislados, por mezclas de carbones variados (Fig. 2) y de diverso rango. La clase de carbón predominante corresponde a la de los carbones bituminosos de altos volátiles en porcentajes del 21 al 98% vol., seguido en importancia por los carbones bituminosos de bajos volátiles en cantidades que varían entre el 9 y el 57% vol. y por los carbones bituminosos de volátiles medios (en porcentajes de hasta 29%, vol.). Las antracitas también se encuentran presentes en estas muestras, pero en porcentajes bajos, que van desde trazas hasta 4%, vol. mientras que los carbones subbituminosos A en transición a carbones bituminosos son muy escasos y solo se han identificado en una muestra (2,3% vol.).

Estos porcentajes, correspondientes a las distintas clases de carbones encontradas en las muestras, indican mezclas heterogéneas de carbones con diferente rango y composición petrográfica, reflejando así sus diversos orígenes. Se han encontrado carbones del Hemisferio Norte, pobres en inertinita, y carbones del Hemisferio Sur, ricos en inertinita. Por otro lado, en

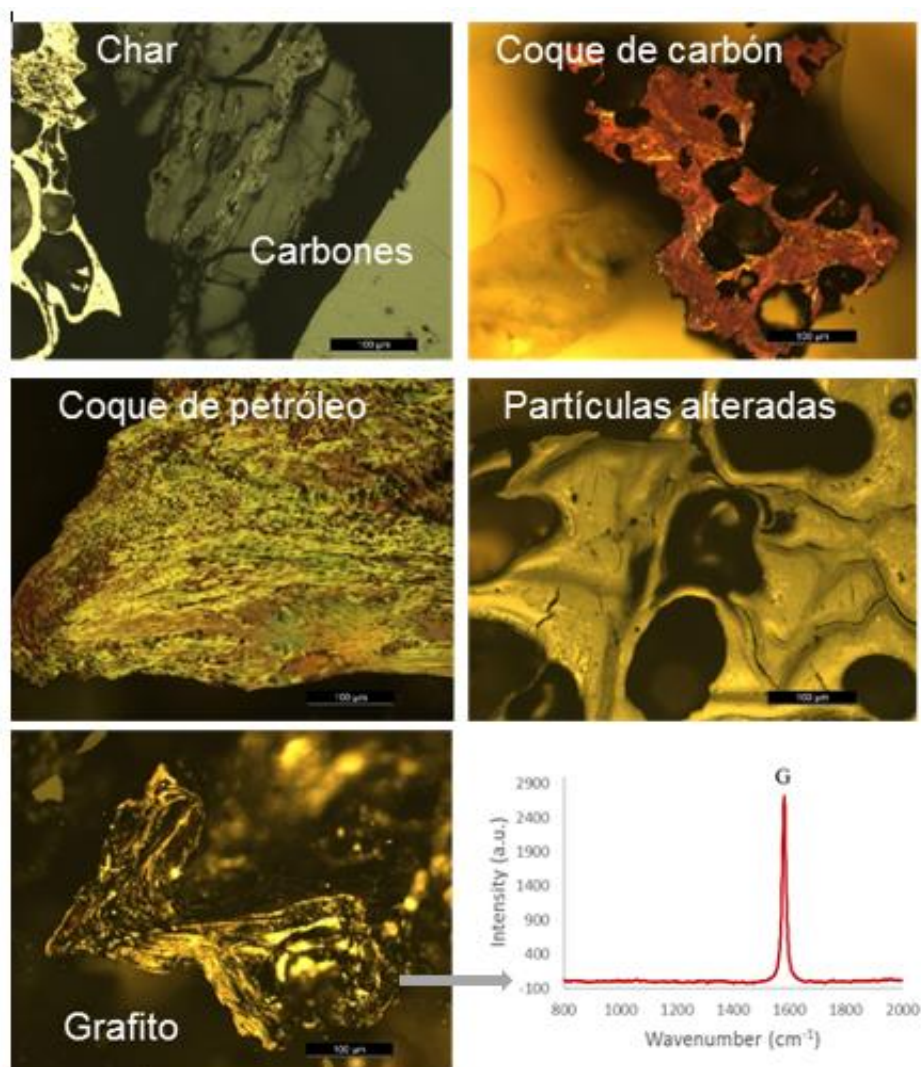


Figure 2. Componentes orgánicos identificados en las manchas negras de la Playa de San Lorenzo en Gijón y espectro de primer orden (800-2000 cm^{-1}) obtenido por espectroscopia Micro-Raman mostrando la banda G característica de los grafitos. Imágenes en microscopía óptica de reflexión e inmersión en aceite. Lado largo de las imágenes ~500 μm .

Figure 2. Organic particles identified on the black stains from San Lorenzo beach, Gijón, and a first order spectra (800-2000 cm^{-1}) acquired using Micro-Raman spectroscopy, showing the characteristic G band of Graphite. Images taken in reflected optical microscopy and oil immersion. Long side of the images is ~500 μm .

Figura 2. Componentes orgánicos identificados nas manchas negras da Playa de San Lorenzo em Gijón e espectro de primeira ordem (800-2000 cm^{-1}) obtido por espectroscopia de Micro-Raman mostrando a banda G característica das grafites. Imagens de microscopia de reflexão e imersão em óleo. Comprimento das imagens ~ 500 μm .

términos de rango de carbón, estas mezclas apuntan al destino final de los suministros de carbón: combustión y carbonización/coquización, procesos de conversión que se desarrollan en esta región asturiana. En relación con la procedencia de estos carbones contaminantes del arenal de San Lorenzo se sugiere el puerto, el parque de carbones, ambos próximos a la playa, así como el material procedente de un barco hundido en 1986 y la antigua explotación minera de La Camocha cuyos residuos del lavadero de carbón vertían directamente al río Piles que desemboca en la misma playa de San Lorenzo.

En cuanto al coque de carbón (Fig. 2) y el coque de petróleo se sabe que el puerto maneja estos materiales y que en el pasado también gestionó cargas de grafito. Las partículas térmicamente alteradas y los residuos de combustión o chares son probablemente partículas aerotransportadas a largas distancias desde sus fuentes (por ejemplo, las baterías de coque, la central térmica de carbón y probablemente algún dispositivo doméstico de combustión de carbón) y depositadas en el mar y/o en la playa.

3.3. Geoquímica inorgánica

Teniendo en cuenta la naturaleza y composición de las muestras correspondientes a las manchas negras y las posibles fuentes de contaminación, se determinaron los elementos inorgánicos (elementos mayoritarios y traza) en algunas muestras seleccionadas. Los resultados obtenidos se compararon con el contenido de estos elementos para la corteza continental superior (UCC) (Rudnick y Gao, 2014) y con las concentraciones descritas para los mismos elementos en los carbones negros (hard coals composition, WCC) y las pizarras negras (background of black shales, BBS) descritos por Ketris y Yudovich (2009).

Los elementos inorgánicos analizados en estas muestras se encuentran dentro de los rangos de valores establecidos para las pizarras negras (BBS) por Ketris y Yudovich (2009). Hay que señalar que las pizarras negras son materias primas muy conocidas de las que se obtienen metales (*e.g.*, Meyers *et al.*, 1992). Sin embargo, al comparar los resultados obtenidos de las muestras investigadas en este trabajo con los valores de WCC y UCC (Tabs. 1 y 2, respectivamente) se observa que algunos elementos aparecen en concentraciones más altas. En otros casos, la concentración en algunos elementos se reduce con respecto a los mismos estándares. Estos enriquecimientos o empobrecimientos se han determinado utilizando los coeficientes de concentración (CC) calculados en base a los valores

establecidos para UCC por Rudnick y Gao (2014) y WCC por Ketris y Yudovich (2009).

Se destaca el enriquecimiento en Mo y Re (Tomillo, 2019) que se puede observar en la tabla 2. Es conocido que el carbón puede contener metales en origen y que los modos de aparición de estos varían. En su mayor parte, los elementos metálicos aparecen en sulfuros (Sb, As, Hg, Zn) y como minerales accesorios en las arcillas (Li, V, Cu). Algunos están enlazados orgánicamente, como V, As y Sr, mientras que otros están enlazados inorgánicamente a la materia mineral, como Mo y Sr. El Se es un caso especial pues puede aparecer asociado a la materia orgánica o puede estar asociado a los minerales.

Sin embargo, aún cuando estos elementos inorgánicos puedan aparecer de manera natural en el carbón, el hecho de que las muestras de la playa presenten un enriquecimiento en determinados elementos como el Re (casi inexistente en la naturaleza) y en Y además de valores altos para otros, como el Hg, sugiere que el carbón de las manchas negras de la playa (el cual ha estado expuesto durante largos periodos de tiempo al agua de mar) podría actuar como un adsorbente, concentrando algunos de estos elementos. Por otro lado, el empobrecimiento (comparando con los valores de referencia de UCC) en algunos de los elementos analizados podría explicarse por procesos de lixiviado, aunque este aspecto deberá ser investigado en un futuro.

De acuerdo con las directrices para *Protection and Management of Aquatic Sediment Quality* (Persaud *et al.*, 1993; Fletcher *et al.*, 2008), algunas de las muestras se encuentran por encima del denominado *Low Effect Level* para los elementos As, Cu y Hg. Estas muestras estarían en la categoría denominada “limpias a ligeramente contaminadas por metales”.

4. Conclusiones

1. El estudio petrológico y geoquímico de las manchas negras que periódicamente cubren el arenal de la Playa de San Lorenzo en Gijón ha demostrado que su composición es heterogénea. Además de carbón (que es predominante) también contienen coque de carbón, coque de petróleo, chares, partículas térmicamente alteradas y grafito.
2. La fracción carbonosa de estas manchas negras siempre son mezclas de carbones con diferentes composiciones y rangos.
3. Las fuentes de todos estos materiales que forman las manchas negras están vinculadas a las actividades industriales continuadas en los alrededores de Gijón.

Tabla 1. Coeficientes de concentración (CC) calculados utilizando la relación entre la concentración de los elementos analizados en las muestras y el valor en los carbones negros (WCC).

Table 1. Concentration coefficients (CC) calculated using the relationships between the concentration of the elements analyzed in the samples and the value in the hard coals (WCC).

Tabela 1. Coeficientes de concentração (CC) calculados usando a relação entre a concentração dos elementos analisados nas amostras e o valor nos carvões negros (WCC).

Elementos	M17/WCC	M18/WCC	M19/WCC	M25/WCC	M38/WCC
As	1,5	1,3	1,0	0,5	0,9
Cu	1,1	1,2	1,0	0,6	0,7
Hg	2,1	1,2	2,0	1,5	2,8
Li	1,2	1,2	1,0	0,4	0,7
Pb	1,7	1,4	1,3	1,9	1,3
Sb	1,2	1,4	1,1	1,2	1,4
Se	1,1	0,9	0,7	0,8	0,8
Sr	1,1	1,2	1,0	1,7	1,2
V	1,2	1,1	0,9	0,6	0,9
Y	1,0	1,1	0,9	0,8	0,9
Zn	0,9	0,9	1,0	0,6	1,1

Tabla 2. Coeficientes de concentración (CC) calculados utilizando la relación entre la concentración de los elementos analizados en las muestras y el valor en la corteza continental (UCC).

Table 2. Concentration coefficients (CC) calculated using the relationships between the concentration of the elements analyzed in the samples and the value in the continental crust (UCC).

Tabela 2. Coeficientes de concentração (CC) calculados usando a relação entre a concentração dos elementos analisados nas amostras e os valores típicos na crosta continental (UCC).

Elementos	M17/UCC	M18/UCC	M19/UCC	M25/UCC	M38/UCC
As	2,8	2,5	1,9	0,9	1,6
Hg	4,2	2,4	4,0	3,0	5,6
Mo	1,7	1,6	1,7	1,6	1,6
Re	20,2	10,1	20,2	5,1	15,2
Sb	3,1	3,6	2,7	3,0	3,4
Se	18,9	16,7	12,2	14,4	13,3

- Las manchas negras no suponen tan solo un problema estético. La geoquímica inorgánica mostró que una parte de las muestras está enriquecida en elementos potencialmente tóxicos.
- Este enriquecimiento en determinados elementos puede deberse al origen de los carbones o por las potenciales propiedades adsorbentes y a la química superficial de este material que ayudan a concentrar ciertos elementos químicos. La presencia de Re e Y parece respaldar esta hipótesis, aunque se necesitan estudios más detallados. Para el empobrecimiento en determinados elementos metálicos en algunas de las muestras investigadas (comparando de nuevo con los estándares existentes) se sugieren procesos de lixiviación teniendo en cuenta que el carbón ha estado en el agua del mar durante largos períodos de tiempo.

Agradecimientos

Este trabajo se ha llevado a cabo dentro del marco del convenio entre el INCAR-CSIC y la Universidad de Oviedo para la realización de las prácticas de Grado de los estudiantes. Unos de los autores (J. Ribeiro) agradece el soporte suministrado por el Instituto de Ciencias de la Tierra mediante los contratos con la FCT (Ref^a UIDB/04683/2020).

Referencias

- Fletcher, R., Welsh, P., Fletcher, T., 2008. *Guidelines for Identifying, Assessing and Managing Contaminated Sediments in Ontario*. Ontario Ministry of the Environment, 107.
- Ghosh, U., Zimmerman, J. R., Luthy, R. G., 2003. PCB and PAH Speciation among Particle Types in Contaminated Harbor Sediments and Effects on PAH Bioavailability. *Environmental Science & Technology*, **37**: 2209-2217. DOI: 10.1021/es020833k.
- ISO 7404-2, 2009. *Methods for the petrographic analysis of coals – Part 2: Methods of preparing coal samples*. Organization for Standardization, Geneva, Switzerland, 12.
- ISO 7404-3, 2009. *Methods for the petrographic analysis of coals – Part 3: Method of determining maceral group composition*. International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland, 7.
- ISO 7404/5, 2009. *Methods for the petrographic analysis of coals – Part 5: Method of determining microscopically the reflectance of vitrinite*. International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland, 14.
- Ketris, M. P., Yudovich, Y. E., 2009. Estimations of clarkes for carbonaceous biolithes: world averages for trace elements in black shales and coals. *International Journal of Coal Geology*, **78**: 135-148. DOI: 10.1016/j.coal.2009.01.002.
- Meyers, P. A., Pratt, L. M., Nagy, B., 1992. Introduction to geochemistry of metalliferous black shales. *Chemical Geology*, **99**: vii-xi. DOI: 10.1016/0009-2541(92)90027-3.
- Mukhopadhyay, P. K., Kruger, M. A., Lewis, C. P. M., 1997. Application of environmental organic petrology and geochemistry to fingerprint organic pollutants in the recent sediments of Lake Ontario. *Environmental Geosciences*, **4**(3): 137-148. DOI: 10.1111/j.1526-0984.1997.00035.pp.x.
- Persaud, D., Jaagumagi, R., Hayton, A., 1993. *Guidelines for the Protection and Management of Aquatic Sediment Quality in Ontario*. Ministry of Environment and Energy, Ontario, Canada, 27.
- Port authority of Gijón, 2019. <https://www.puertogijon.es/en/port/> (Accessed April 2019).
- Rudnick, R. L., Gao, S., 2014. Composition of the Continental Crust. In: Holland, H., Turekian, K. (Eds.), *Treatise on Geochemistry*, 2nd edition, **4**: 1-51. DOI: 10.1016/B0-08-043751-6/03016-4
- Tomillo, P., 2019. *The Environmental Problem of Coal in the coast of Asturias (NW Spain)*. Trabajo Fin de Grado. Universidad de Oviedo, Junio 2019, 20.
- Vöröš, D., Díaz-Somoano, M., Geršlová, E., Sýkorová, I., Suárez-Ruiz, I., 2018a. Mercury contamination of stream sediments in the North Bohemian Coal District (Czech Republic): Mercury speciation and the role of organic matter. *Chemosphere*, **211**: 664-673. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2018.07.196.
- Vöröš, D., Geršlová, E., Díaz-Somoano, M., Sýkorová, I., Suárez-Ruiz, I., Havelcová, M., Kutac, J., 2018b. Distribution and Mobility Potential of Trace Elements in the Main Seam of the Most Coal Basin. *International Journal of Coal Geology*, **196**: 139-147. DOI: 10.1016/j.coal.2018.07.005.
- Yang, Y., Ligouis, B., Pies, C., Grathwohl, P., Hofmann, T., 2008a. Occurrence of coal and coal-derived particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a river floodplain soil. *Environmental Pollution*, **151**: 121-129. Doi: 10.1016/j.envpol.2007.02.020.
- Yang, Y., Ligouis, B., Pies, C., Achten, Ch., Hofmann, T., 2008b. Identification of carbonaceous geosorbents for PAHs by organic petrography in river floodplain soils. *Chemosphere*, **71**: 2158-2167. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2008.01.010.