



UNIVERSIDAD DE JAÉN

ESCUELA POLITÉCNICA SUPERIOR DE
LINARES
DEPARTAMENTOS DE GEOLOGÍA E INGENIERÍA
MECÁNICA Y MINERA

TESIS DOCTORAL



**APLICACIÓN DE TÉCNICAS
GEOFÍSICAS Y GEOQUÍMICAS PARA
LA CARACTERIZACIÓN DEL RIESGO
AMBIENTAL EN DISTRITOS MINEROS**

PRESENTADA POR:

UNAI CORTADA IBAÑEZ

DIRIGIDA POR:

JULIÁN ÁNGEL MARTÍNEZ LÓPEZ

JAÉN, 1 de febrero de 2021



APLICACIÓN DE TÉCNICAS GEOFÍSICAS Y GEOQUÍMICAS PARA LA CARACTERIZACIÓN DEL RIESGO AMBIENTAL EN DISTRITOS MINEROS

Tesis doctoral presentada por UNAI CORTADA IBAÑEZ, bajo la dirección de Dr. JULIÁN ÁNGEL MARTÍNEZ LÓPEZ, para obtener el título de DOCTOR CON MENCIÓN INTERNACIONAL.

Memoria realizada dentro del marco del programa de doctorado “AVANCES EN INGENIERÍA DE MATERIALES Y ENERGÍAS SOSTENIBLES” del departamento de Geología de la Universidad de Jaén.

Linares, 1 de febrero de 2021

El doctorando,

UNAI CORTADA IBAÑEZ

El director de la Tesis,

Dr. JULIÁN ÁNGEL MARTÍNEZ LÓPEZ

Profesor titular de la Universidad de Jaén

Departamento de Ingeniería Mecánica y Minera

Esta tesis ha sido desarrollada gracias al proyecto de investigación financiado por el Ministerio de Economía y Competitividad de España (Proyecto CGL2013-45485-R) Vulnerabilidad de Recursos Hídricos en Areas Mineras: Analisis Integral para la Remediacion, Prediccion y Gestion Sostenible de Futuros Abastecimientos.

El Doctorando Unai Cortada Ibañez ha disfrutado de una beca predoctoral FPI asociada al mismo. Durante el transcurso de la investigación realizada se ha llevado a cabo una estancia de tres meses en la RWTH Aachen University (Alemania) con el objetivo de obtener el DOCTORADO CON MENCIÓN INTERNACIONAL.

Agradecimientos

En este momento en el que doy fin a mi periplo como investigador predoctoral no puedo evitar echar la vista atrás y recordar a todas aquellas personas que, de una u otra manera han influido positivamente tanto en mi carrera profesional como personal.

En este sentido no querría dejar pasar la oportunidad de agradecer a toda mi familia, empezando por mis abuelos, Jose Luis, Sara y Dolors, personas maravillosas a las que haber podido conocer y ser su nieto es para mi un privilegio único. A mis padres, Josep y Sara, que me han enseñado el valor de la perseverancia, y han estado siempre dispuestos a releer mis artículos y darme su opinión, desde su perspectiva médica. A mi herma, Nuria, por echarme una mano cuando más lo necesitaba. A mi pareja, Mariluz, quien lo ha sido todo para mi durante estos últimos seis años y a dado a luz a la personita que más quiero en este mundo, Abril.

Antes de acabar con este apartado familiar, querría dar un especial agradecimiento a mi tío, el doctor Norberto Ibañez, por las horas que hemos pasado juntos revisando una y otra vez los manuscritos que forman esta tesis.

Volviendo al apartado más académico y profesional, esta obra no hubiera sido posible sin la ayuda de los doctores M^a Carmen Hidalgo y Julián Martínez, director de la presente tesis, en todos estos años de trabajo. Asimismo quería agradecer al doctor Sénen Sandoval de la compañía Everest Geophysics S.L. y a todo el personal de Geofísica Consultores, S.L., por haberme dado la oportunidad de trabajar con ellos y aprender sobre el procesado y tratamiento de señales georradar y perfiles de tomografía eléctrica. También, querría agradecer al profesor Sven Sindern, el haberme acogido en su grupo de investigación de la RWTH Aachen University y haberme dado la oportunidad de colaborar con ellos.

Asimismo, no querría perder la oportunidad de mencionar a dos personas que me apoyaron en mis inicios como investigador. El profesor Michael Collins, con quién realicé mi primer estudio ambiental en la ría de Plentzia (Bizkaia) durante el master de Contaminación y Toxicología Ambiental en la UPV/EHU, y el director del master en Geología Aplicada a la Obra Civil y los Recursos Hídricos de la UGR, el catedrático José Benavente.

Del mismo modo quería agradecer a la antigua técnico de laboratorio del Campus de Linares, Amparo Carrillo Porcel, por estar siempre dispuesta a ayudar en todo lo que haga falta, siempre con ganas de sumar y echar un cable.

Por último querría agradecer a mis compañeros de la sala de estudiantes de doctorado por todas las horas que pasamos juntos trabajando y compartiendo conocimiento.

Índice

Abstract.....	1
1. Introducción.....	5
2. Objetivos	11
3. Antecedentes.....	13
3.1. La minería, mineralurgia, metalurgia y el medio ambiente	13
3.2. Prospección geoquímica ambiental.....	15
3.3. Legislación ambiental	16
3.4. Estadística univariante, multivariante y geoestadística	19
3.5. Prospección geofísica.....	21
3.5.1 Tomografía eléctrica.....	21
3.5.2 Georrádar	23
3.6. Estudios previos en el área investigada.....	24
4. Área de estudio	27
4.1. Contexto Geológico	28
4.1.1. Zócalo Paleozoico	28
4.1.2. Cobertera sedimentaria	29
4.1.3. Disposición de los materiales en la superficie.....	30
4.2. Contexto Hidrogeológico	30
4.3. Tipo y usos del suelo	31
4.4. Minería, mineralurgia y metalurgia en la región.....	33
4.4.1. Historia.....	33
4.4.2. Técnicas de explotación y procesado.....	34
4.5. Localización y características de los potenciales focos de contaminación	36
4.5.1. Fundición de La Cruz	36
4.5.2. Fundición de San Luis	38
4.5.3. Residuos mineros de las concesiones Arrayanes y San Miguel	38
4.5.4. Casco urbano de Linares.....	39
4.5.5. Fundición de La Tortilla	39
4.5.6. Presas de finos de lavadero del grupo Siles	40
5. Materiales y Métodos	43
5.1. Análisis de los suelos y sedimentos	43
5.1.1. Campaña de muestreo en sedimentos y suelos	43
5.1.2. Análisis de las propiedades físico-químicas del terreno	46
5.1.3. Tratamiento estadístico.....	48
5.2. Análisis del medio hidrogeológico	51
5.2.1. Campaña hidrogeológica	51
5.2.2. Análisis hidroquímico.....	53

5.3	Campaña de prospección geofísica	54
5.3.1	Tomografía Eléctrica	54
5.3.2	Georrádar	56
6	Resultados y discusión	60
6.1	Dispersión de metal(oid)es en el Arroyo de Baños	60
6.2	Impacto de la industria metalúrgica en los suelos	69
6.3	Evaluación de presas mineras mediante prospección geofísica e hidroquímica	75
6.3.1	Tomografía eléctrica	75
6.3.2	Georrádar	78
6.3.3	Hidroquímica	80
6.4	Discusión general	83
7	Conclusión	87
7.1	Futuras líneas de investigación	88
	Conclusion	90
	Dispersion of metal(loid)s in fluvial sediments: an example from the Linares mining district (southern Spain)	92
	Impact in soils caused by metal(loid)s in lead metallurgy. The case of La Cruz Smelter (Southern Spain)	107
	Assessment of tailings pond seals using geophysical and hydrochemical techniques	120
	Bibliografía	135

Figuras

Figura 1. Representación formada por diferentes estructuras mineras y su impacto en el medio. Combinación de imágenes (Nicklen, 2011 y Clutter, 2018).....	5
Figura 2. Planta metalúrgica de siglo XIX en Dakota del norte, E.E.U.U. (Grabill, 1890).....	7
Figura 3. Fotografía alrededores de la mina San Miguel en el distrito minero de Linares (imagen original).	8
Figura 4. Lavando arena aurífera cerca de la mina Berezovskii, región de los Urales, Rusia siglo XIX (http://www.archivohistoricomadero.org/archivo-de-imagenes/).....	13
Figura 5. Anexo IV del Decreto 18/2015 donde se establecen los niveles genéricos de referencia para metales	18
Figura 6. Extracto del anexo 1 de la Directiva 2008/105/EC de la unión europea, donde se establecen los niveles de referencia para las aguas superficiales.	19
Figura 7. Mapas de isocontenidos empleados para representar la distribución de Cu y Pb en los suelos alrededor de una fundición de Namibia (Křibek et al., 2015)	21
Figura 8. Campaña de tomografía eléctrica en escorias de fundición del distrito minero de Linares (imagen modificada; Martínez et al., 2012c).	23
Figura 9. Localización del área de estudio.	27
Figura 10. Mapa geológico del área de estudio (modificado de Azcarate, 1977).....	30
Figura 11. Mina linarense de Arrayanes a principios del siglo XX (Gutiérrez-Guzmán, 1999).....	33
Figura 12. Localización de los potenciales focos de contaminación del distrito minero.....	36
Figura 13. Fotografía aérea de la fundición de La Cruz en 1984 (http://www.juntadeandalucia.es/institutodeestadisticaycartografia/fototeca).....	37
Figura 14. Estado actual de la fundición de San Luis (imagen original).	38
Figura 15. Presa minera en las concesiones Arrayanes y San Miguel (imagen original).	39
Figura 16. Imagen de la fundición de La Tortilla durante sus años de actividad (Linares) (Gutiérrez-Guzmán, 1999).	40
Figura 17. (a) Imagen aérea de las presas mineras del “Grupo Siles”. (b) Presa minera, antes de la restauración. (c) Presa minera restaurada. (d) y (e) interior de la balsa no restaurada (imágenes originales).	41
Figura 18. Muestreo alrededor de la fundición de La Cruz con el tornillo tomamuestras “Auger”.	43
Figura 19. Puntos de muestreo a lo largo del Arroyo de Baños (a) y alrededor de la Fundición de La Cruz (b).	45
Figura 20. Puntos de muestreo para el análisis de las aguas superficiales y subterráneas.	51
Figura 21. Río Guadiel en el punto de muestreo R1 (imagen original).	52
Figura 22. Río Guadiel en el punto R2 (imagen original).	52
Figura 23. Localización de los diferentes perfiles de tomografía.	55
Figura 24. Reportaje fotográfico de la campaña de prospección geofísica. a) Disposición sobre el terreno del perfil de tomografía. b) Antena 250 MHz. c) Antena de 30 MHz.....	59
Figura 25. Variación a lo largo del cauce del pH, del contenido en materia orgánica y de la fracción limo-arcillosa de los sedimentos.	60
Figura 26. Descarga de lixiviados provenientes de los depósitos de escoria dentro de la fundición de La Cruz (imágenes originales).	61
Figura 27. Histogramas, gráficos Q-Q y de caja y bigotes para los contenidos de Cu, Pb, Zn y Ag en la llanura de inundación.	62
Figura 28. Histogramas, gráficos Q-Q y de caja y bigotes para los contenidos de As, Cd, Sb y Tl en la llanura de inundación.	63

Figura 29. Distribución de los contenidos de Pb, Ag, Cu y Zn en el Arroyo de Baños, junto con las Concentraciones Máximas Permitidas (CMP) establecidos por el gobierno regional. Los valores de referencia para la escoria de fundición y los antecedentes geoquímicos (Martínez et al., 2007a) aparecen en rojo y verde, respectivamente.	65
Figura 30. Distribución de los contenidos de Sb, Cd, As y Tl en el Arroyo de Baños, junto con las Concentraciones Máximas Permitidas (CMP) establecidas por el gobierno regional. Los valores de referencia para la escoria de fundición y los antecedentes geoquímicos (Martínez et al., 2007a) aparecen en rojo y verde, respectivamente.	66
Figura 31. Gráfico de cajas y bigotes para los contenidos de Cu, Pb, Zn, Ag, Bi, As, Sb, Cd y Tl alrededor de la fundición de La Cruz.....	69
Figura 32. Mapas de isocontenidos con las concentraciones de Pb, Cu, Ag, Zn, Bi y As. Estructuras representadas: 1, depósito de residuos mineros; 2, presa de finos de lavadero; 3, chimenea 2; 4, chimenea 1; 5, planta metalúrgica.	71
Figura 33. Mapas de isocontenidos con las concentraciones de Sb, Cd y Tl. Estructuras representadas: 1, depósito de residuos mineros; 2, presa de finos de lavadero; 3, chimenea 2; 4, chimenea 1; 5, planta metalúrgica.	72
Figura 34. Mapas de isocontenidos para los cuatro componentes principales. Estructuras representadas: 1, depósito de residuos mineros; 2, presa de finos de lavadero; 3, chimenea 2; 4, chimenea 1; 5, planta metalúrgica.....	74
Figura 35. Perfiles de tomografía eléctrica (presa restaurada). La posición de cada uno de los perfiles aparece representada en la Fig 23.	75
Figura 36. Perfiles de tomografía eléctrica (presa sin restaurar). La posición de cada uno de los perfiles aparece representada en la Fig 23.	77
Figura 37. Presa minera restaurada: (a) detalle del radargrama obtenido (perfil 1) utilizando una frecuencia de antena de 30 MHz. (b) Detalles del radargrama obtenido utilizando frecuencias de antena de (b) 30 MHz, (c) 100 MHz y (d) 250 MHz (perfil G4). Usando la antena de 250 MHz, se pueden observar las capas de restauración: (1) nivel de sellado, (2) nivel de drenaje y (3) cubierta vegetal. Las flechas indican la falta de continuidad en el nivel de drenaje.	79
Figura 38. Detalle del georrádar utilizando una frecuencia de antena de 250 MHz en la presa minera no restaurada: perfil 3 (a) y perfil 4 (b). También se representan las amplitudes de frecuencia para 20-30 ns también están representadas (d).	80
Figura 39. Diagrama de PIPER con las facies de las aguas en el área de estudio.	81
Figura 40. Modelización del interior de ambas presas mineras obtenidos en base a la interpretación de los datos adquiridos durante las campañas de georrádar y tomografía eléctrica.....	86
Figure 41. General situation of the study area with the locations of the sampling points and the distribution of potential sources of pollution	93
Figure 42. Sketch map of the study area, with the location of the soil sampling sites. The figure also includes the sector occupied by the La Cruz smelter, the location of the smelting slag, other mining wastes, the residential area, and the lithology of the study area.	109
Figure 43. Pictures from the study area. a) Archive photograph showing the La Cruz smelter. b) Recent aerial view of La Cruz smelting slag. c) Wall surrounding the smelter facilities and leachates discharge at the foot of the slags. d) Leachates flowing from the facility drainage and precipitates generated by their evaporation. e) Sampling soils with an Auger tool. The big smelter chimney can be seen in the background.....	111
Figure 44. Location of the study region.....	122
Figure 45. Location of the studied tailings ponds with the positions of the piezometer, ERI and GPR profiles (P.1, P.2, P.3, P.4 and G4). R-1 and R-2: surface water sampling points in the Guadiel River (A). Photographs: Tailings pond before restoration affected by a landslide (B). Restored tailings pond (C). Electrical resistivity imaging profile 2 (D). Ground penetrating radar equipment used in this study: 30-MHz Rough Terrain Antennas (RTA) and 100 and 250 MHz screened antennas (E).....	125

Tablas

Tabla 1. Valor medio, mediana, rango, varianza, desviación estándar (SD), curtosis y asimetría de los 33 elementos analizados (Ag, As, Cd, Cu, Pb, Sb, Tl y Zn aparecen resaltados). También se incluyen las Concentraciones Máximas Permitidas (CMP) establecidas por el gobierno regional y los valores provistos por la regulación de suelos holandesa. Las concentraciones superiores a los valores de referencia regionales están en negrita (Junta de Andalucía, RD 18/2015).	64
Tabla 2. Análisis factorial (FA) en el cauce (a) y la llanura de inundación (b).	67
Tabla 3. Estadística descriptiva de la concentración total para los 33 elementos (Cu, Pb, Zn, Ag, Bi, As, Sb, Cd y Tl aparecen sombreados), pH, CaCO ₃ , limo-arcilla y contenido de materia orgánica (MO) en los suelos. También se incluyen los factores de enriquecimiento (EF), las Concentraciones Máximas Permitidas (MAC) establecidas por la Junta de Andalucía, los valores proporcionados por el estándar de suelo holandés y el background local para suelos derivados de materiales triásicos. Las concentraciones por encima del MAC están sombreadas, así mismo, los valores de EF altos y muy altos están en negrita.	70
Tabla 4. Valores obtenidos en el análisis de componentes principales (PCA).	72
Tabla 5. Características físico-químicas de las aguas superficiales y subterráneas. Aparecen en negrita las concentraciones que superan los Máximos valores medios anuales (AA) de acuerdo con la Directiva europea 2008/105/EC, que establece normas de calidad ambiental relativas a la presencia en aguas superficiales de ciertas sustancias.	82
Table 6. Total concentrations of elements in the Baños Creek sediments. Reference values for the smelter slag and the geochemical background (Martínez et al. 2007) are also included. Contents exceeding the Maximum Allowable Concentrations (MACs) established by the regional government are in bold.	100
Table 7. Results obtained in 44 soil samples for total concentrations of the nine trace elements with the highest enrichment factor, pH, CaCO ₃ , silt-clay, and organic matter (OM). Maximum Allowable Concentrations (MACs) established by the regional government (Junta de Andalucía), the values provided by the Dutch soil standard and the local geochemical baselines for soils derived from Triassic materials are included. Concentrations above the reference values are shaded.	115

Abstract

This thesis is a compendium of three articles. These works are based on the multidisciplinary analysis of the impact of mining, mineralurgy and metallurgy activities in the Linares – La Carolina mining district. This region had for decades an important industrial and economic activity intended to obtaining, treating and selling non-ferrous metals, mainly Pb. Although all the mines and metallurgical plants are currently closed, the district continues to host a large amount of waste derived from this activity. Therefore, it is an area that allows studying the impact that this sector has on the environment even decades after its closure. In the same way, it allows to study the different mechanisms that influence the distribution of pollutants, mainly metal(oid)s, in the vicinities, allowing to identify patterns and processes that can be extrapolated to other mining districts and therefore, contribute to the environmental safety of this areas.

The first article of this doctoral thesis Dispersion of metal(loid)s in fluvial sediments: an example from the Linares mining district (southern Spain) develops the study of the trace elements distribution in sediments along the Baños Creek, the main watercourse of the Linares mining district. For this purpose, 56 soil samples were collected in the stream channel and floodplain. To obtain a geochemical characterization of the soil, the pH, organic matter and the silt – clay fraction were measured and 33 elements were analysed. The results derived from these measurements were studied statistically and compared to the reference values for soils standards under two different regulations. This made it possible to recognize the dispersion patterns of the different metals and metalloids associated with the old mining activity of the district and to characterize the effects of the various pollution sources along the watercourse. An elevated Pb content was detected, which was associated with tailings ponds and waste rock dumps. Similarly, high concentrations of As in sediments were identified, which were associated with a smelter located at the headwater of the catchment area, called La Cruz.

The second article Impact in soils caused by metal (loid) s in lead metallurgy. The case of La Cruz Smelter (Southern Spain) studied the different metal(oid) distribution pathways among the La Cruz smelter, which was identified as one of the main sources of contamination in the sediments of the Baños Creek in the first article. To determine the intensity, spatial distribution and dispersion mechanisms of different trace elements, a geochemical prospecting campaign was designed in which 44 samples were collected from a 2.2 km² surface area around the smelter. Of the 33 elements analyzed, nine metal (loid) s (Cu, Pb, Zn, Ag, As, Sb, Bi, Cd and Tl) were found to have a high enrichment factor (EF). These elements show mean concentrations of 672, 6491, 464, 2.8, 75, 20, 2, 13 and 2.9 mg kg⁻¹, respectively, values which largely exceed the levels of the environmental quality standards for soils established by both regional and European regulations.

Multivariate analysis and geostatistical distribution maps enabled the most intensely contaminated areas to be characterized. The results obtained indicate that the main contamination zone is related to the smelter itself, with two different dispersal mechanisms: the first is linked to the gases and dust emissions generated by the metallurgical processes, and transported by the prevailing winds, in Southwest-Northeast direction;

the second is associated with the leachate produced in the smelter residues. Additionally, two other secondary foci are formed by tailings ponds and mining residues. The contamination areas are known to affect a residential zone near the old smelter installations and land located Northeast of these areas, where there is an olive grove.

Both studies clearly identify the existence of different processes that cause the release of metals and semimetals from old metallurgical plants and mining waste. Faced with this problem, new measures are currently being tested that seek to mitigate this continuous contribution of trace elements to the environment. One of these measures is the sealing of the old mining stocks as tailing ponds.

The third study, Assessment of tailings pond seals using geophysical and hydrochemical techniques, sought to evaluate the effectiveness of these systems and the positive impact they have on the environment. For this, two tailing ponds located in the Linares district were analysed one of which had recently been restored. Those deposits were placed on both sides of the Guadiel River, a tributary water course of the Guadalquivir.

The analysis consisted of the study of both dams with different geophysical prospecting methods and the monitoring of the quality of the river waters before, during and after the restoration of the tailing pond. This way, the study also assessed the efficacy of geophysical techniques (electrical resistivity imaging and ground penetrating radar) as tools for analysing the effectiveness of the insulating process of these structures.

The results demonstrates the usefulness of electrical resistivity imaging (ERI) for characterizing the inner structure of abandoned tailings ponds, determining the geometry of such deposits and evaluating the potential risks that they pose. Furthermore, ERI makes it possible to visualize higher moisture zones associated with the leaking of leachates that circulate through these residues. The presence of humid areas could denote defects at the sealing stage.

The ground penetrating radar (GPR) technique was very useful for an accurate analysis of the most superficial part, where the seal is constructed. In particular, the technique made it possible to differentiate between various encapsulation levels created during sealing, as well as detect imperfections in the insulation layers and zones with higher moisture at a low depth.

A chemical quality analysis of the surface waters surrounding the dumps studied indicates that, with the exception of As, the concentrations of most metal(loid)s analyzed (Al, Ba, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Rb, Se, Sr and Zn) have significantly decreased after the restoration works. However, it appears that leaks continue to appear in some sludge pond sectors that favor the mobilization and even incorporation of certain toxic elements from the mining waste into the riverbed. Therefore, Pb ($20 \mu\text{g L}^{-1}$) and Se ($1.5 \mu\text{g L}^{-1}$) dissolved in the surface waters continue to exceed the maximum concentrations allowed by the European Union environmental quality standards.

Therefore, the evolution of the water quality in the surroundings of the Guadiel River after the Tailing dam restoration could indicate that a well-executed sealing in other similar deposits would drastically reduce

their environmental impact. In the case study of the Baños Creek the sealing of San Miguel dam would greatly reduce its metal(loid)s contribution to the stream sediments. However, this corrective measure would not be totally effective to control the leachate discharge from the La Cruz Smelter, considering that the coating of the ADARO dam has not prevented the maintenance of water drainage from the wastes the river. In this case, more complex solutions would be required, such as the execution of a screen wall or a battery of piles to control leachates.

Conclusively the present thesis served to identify the different processes and mechanisms that cause the distribution of trace elements in a mining district with significant mining, mineralurgical and metallurgical activity in the past. In turn, it was possible to establish the affinity and mobility of the different metal(loid)s to each one of these processes, which influences their impact on the environment. Finally, the study of the restored mining dam by means of electrical tomography and georadar contrasted with the hydrochemical analysis of the waters, served to evaluate the positive effect of this type of measures in the environment of the ponds and the effectiveness of these techniques.

The following is a unified text of the three articles that make up this thesis.

1. Introducción

La minería, mineralurgia y metalurgia genera una gran cantidad de desechos susceptibles de contener elementos nocivos para el medio ambiente (Ettler, 2015; Li et al., 2014; Stockmann et al., 2013). En las últimas décadas, una creciente concienciación ambiental, ha motivado la proliferación de normativas y regulaciones destinadas a ejercer un mayor control del impacto que dichos residuos pueden ocasionar en el medio. Estos cambios reglamentarios han propiciado que se haya producido una mejora sustancial en el control ambiental mediante el tratamiento de los vertidos y en el almacenamiento de los residuos, consiguiendo minimizar la emisión de partículas al entorno desde las plantas y explotaciones mineras (Pacyna et al., 2009). Sin embargo, hasta finales del siglo pasado, la actividad minera y metalúrgica, al igual que otras industrias productivas, no estaban sometidas a este tipo de medidas más restrictivas, ya fuera por desconocimiento de los efectos perjudiciales relacionados con sus prácticas o, simplemente, por la falta de normativa (Jung, 2008; Rapant et al., 2006; Wilson et al., 2004). De esta forma, a lo largo de los años, los residuos generados durante las labores de extracción, los procesos de concentración y de procesamiento de los metales se depositaban en las cercanías de las instalaciones industriales sin adoptar medidas protectoras (Gutiérrez et al., 2016; Lottermoser, 2010; Sutherland, 2000). Igualmente, las partículas volátiles generadas durante los procesos de fundición y refinado de metales eran emitidas a la atmósfera tras un tratamiento mínimo de recuperación (Kurunov, 2017; Yang, 2017). Todo ello ha provocado que, en la actualidad, las regiones con pasado minero e industrial sigan manteniendo una gran cantidad de desechos que ocasionan una impronta medioambiental negativa, lo que supone un riesgo, tanto para los ecosistemas como para las personas (Fig 1).



Figura 1. Representación formada por diferentes estructuras mineras y su impacto en el medio.
Combinación de imágenes (Nicklen, 2011 y Clutter, 2018)

En este sentido, uno de los principales problemas asociados a los desechos de origen minero, mineralúrgico y metalúrgico, es la dispersión de metal(oid)es tales como; Ag, As, Cd, Cr, Cu, Pb, Sb, Tl o Zn (Yang et al., 2005; Nava-Ruiz et al., 2014; Pelfrêne et al., 2013; Ettler, 2015, Li et al., 2014; Omanović et al., 2015; Ren et al., 2015; Pascaud et al., 2014). Estos metal(oid)es se encuentran de forma natural en la corteza terrestre (Bowen, 1979). Es más, la mayoría tienen un papel esencial en el desarrollo de los organismos vivos y son fundamentales para realizar diferentes funciones bioquímicas y fisiológicas (Alloway, 2013; Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007). Sin embargo, una sobre exposición a dichos elementos puede ser perjudicial para la salud y el ecosistema (Zhuang et al., 2009).

Establecer el límite entre los niveles dañinos y beneficiosos de cada elemento es complejo, ya que varía según su naturaleza, forma química y física, las condiciones físico-químicas del entorno, las vías de exposición, etc. (Agusa et al., 2005; Nnorom et al., 2013; Sundaray et al., 2011). También, existen elementos como el As, Hg o Tl que no tienen una función conocida en los organismos y resultan nocivos en cualquier concentración, hasta el punto que algunos seres son incapaces de eliminarlos de su cuerpo, acumulándolos en su interior.

A diferencia de los contaminantes orgánicos que se degradan a lo largo de los años, los elementos traza tienen un carácter permanente ya que no pueden ser descompuestos ni degradados, al menos de forma intensa. Se han encontrado niveles altos de As (300 mg kg^{-1}), Cu (4.000 mg kg^{-1}) y Zn (1.500 mg kg^{-1}) en suelos cercanos a fundiciones del siglo XVI (Kierczak et al., 2013), en minas medievales (324 mg kg^{-1} As, 541 mg kg^{-1} Cu y 407 mg kg^{-1} Zn) (Baron et al., 2006), incluso en explotaciones de la edad del cobre (Garfinkel et al., 2014; Yang et al., 2016). Sirva como ejemplo, el yacimiento de Fayán (Jordania), donde se ha detectado Cu en concentraciones de 1.500 mg kg^{-1} alrededor de plantas metalúrgicas de hace 7.000 años (Grattan et al., 2016). No obstante, dadas las limitaciones tecnológicas de la época así como la limitada demanda de estas materias, que no requerían de la explotación a gran escala de los yacimientos, su impacto queda restringido al entorno inmediato.

Sería a partir de los siglos XIX y XX, con una creciente demanda de materias primas, cuando se propiciaría el desarrollo de explotaciones de mayor tamaño, sobre todo gracias a la implementación de maquinaria propulsada a vapor. Con ello, nuevos distritos mineros se pusieron en producción facturándose miles de toneladas de metal al año (Křibek et al., 2015). La mina de Jebel Ressas en Túnez, por ejemplo, produjo 122.000 toneladas de Pb y 165.000 toneladas de Zn entre 1869 y 1956 (Elouear et al., 2016). En el mismo periodo la mina de Penn, en California, consiguió una facturación de 883.401 toneladas de metal, que incluía Cu, Zn, Pb y en menor medida Ag y Au (Parsons et al., 2001). Estas industrias generaron una importante riqueza que benefició tanto a las empresas promotoras como a los habitantes de las regiones donde se emplazaban (Fig 2). Como contrapartida, el sector originó gran cantidad de residuos sólidos que eran acumulados en las proximidades de las propias instalaciones, en forma de escombreras, balsas de finos y depósitos de escorias (Pascaud et al., 2014). En muchos casos esos residuos siguen estando apilados en el mismo lugar, sin haber sido sometidos a tratamiento alguno, por ejemplo, en la mina de Jebel Ressas, se calcula que actualmente existen dos millones de toneladas de desechos no tratados, mientras que en la mina de Penn los residuos producidos en la extracción de Cu y Zn ocupan una superficie de medio kilómetro a

lo largo del complejo minero. Como se ha comentado, todos estos residuos son susceptibles de albergar una alta concentración de metal(oid)es que pueden ser dispersados por medio del arrastre de partículas o por su alteración geoquímica y biológica (Costagliola et al., 2008; Ettler et al., 2009).

Por otra parte, en las industrias metalúrgicas, destinadas a extraer el metal a partir del concentrado de mena, se generaban gases y partículas de pequeño tamaño ($<0.5 \mu\text{m}$) que eran emitidas a la atmosfera (Ettler et al., 2015) (Fig 2). Dichas emisiones en muchos casos contenían metales y semimetales como Cu, Pb, Ni, Cd, Cu, Co, As o Se (Csavina et al., 2014; Lottermoser, 2010).



Figura 2. Planta metalúrgica de siglo XIX en Dakota del norte, E.E.U.U. (Grabil, 1890).

Todos los elementos liberados por la actividad minera e industrial pueden ser movilizados, depositados en los suelos y transportados hasta los cauces fluviales del entorno (Cortada and Collins, 2013; Domínguez et al., 2016; Sindern et al., 2016), pudiendo dispersarse en ocasiones hasta 400 km aguas abajo del foco de contaminación (Veado et al., 2006). Su distribución espacial vendrá condicionada por los diferentes mecanismos de dispersión, las características físico-químicas del entorno, la asociación mineral y las propiedades de cada metal(oid)e (Filippi et al., 2015; Nováková et al., 2015; Zhou et al., 2007a). El gran número de factores que intervienen en este proceso, así como la heterogeneidad y tipología de las explotaciones mineras y metalúrgicas, hace que exista aún un gran camino por recorrer en el análisis de la afección por metal(oid)es en las cuencas mineras.

Ante esta problemática, la presente tesis doctoral pretende conocer el impacto y los principales mecanismos de dispersión de elementos traza en una región intensamente afectada por la actividad minera, mineralúrgica y metalúrgica asociada a la obtención de metales no ferrosos.

El estudio se enmarca en el antiguo distrito minero de Linares (provincia de Jaén, sur de España) caracterizado por la explotación, hoy abandonada, de yacimientos filonianos con una paragénesis fundamentalmente constituida por sulfuros metálicos donde predomina la galena (PbS) (Azcarate y Argüelles, 1971; Azcarate, 1977; Fontboté, 1982; Lillo, 1992).

La abundancia de esta mena, junto con otros sulfuros, permitió el desarrollo durante siglos de una importante minería subterránea, que a su vez propició la apertura de numerosas industrias mineralúrgicas y metalúrgicas para la concentración y extracción del metal. La minería extractiva y la industria mineralúrgica generaron estériles heterométricos desde tamaño bloque a fino, que se depositaron en escombreras y balsas de residuos de flotación situadas próximas a las instalaciones (Gutiérrez-Guzmán, 1999). Por otro lado, las plantas metalúrgicas produjeron residuos sólidos y efluentes líquidos que se acumulaban en las inmediaciones de las fábricas o bien se depositaban en balsas excavadas para ello. A la vez, el proceso industrial generaba humos que eran emitidos a la atmósfera arrastrando partículas en suspensión (Sierra et al., 2013).

En la actualidad, toda estas tipologías de desechos siguen estando diseminadas en la región (Fig 3), y aunque se ha llevado a cabo actuaciones puntuales de aislamiento de algunas presas mineras (García-Fernández and Gallego, 2009), la mayoría siguen en total abandono.



Figura 3. Fotografía alrededores de la mina San Miguel en el distrito minero de Linares (imagen original).

Con el fin de evaluar el impacto de la actividad minera e industrial en el distrito de Linares – La Carolina, en los últimos años se han llevado a cabo diferentes investigaciones en la región. Dichos estudios han determinado la existencia de concentraciones elevadas de en Ag, As, Cd, Cu, Pb, Sb y Zn en los suelos y las aguas del distrito. En especial, dichos trabajos destacaron entre otros los altos contenidos de Pb total

(>30.000 mg kg⁻¹) medidos en los suelos cercanos a las presas mineras y escorias de fundición, como destaca Martínez en su tesis doctoral (2002) y (Martínez et al., 2008a). Una de las zonas con mayor concentración de residuos mineros y metalúrgicos se sitúa en el entorno de la entonces principal industria metalúrgica de la región, la Fundición de la Cruz. Se da la circunstancia que al pie de dicha instalación nace el Arroyo de Baños, que discurre por el distrito minero entre antiguas instalaciones mineras, mineralúrgicas y de fundición, atravesando el casco urbano de Linares hasta su confluencia con el río Guadiel, afluente del río Guadalquivir.

Reconocido el problema, a fin conocer el alcance y mecanismos de dispersión de los elementos traza desde los diferentes tipos de residuos mineros, mineralúrgicos y metalúrgicos ubicados en el área de trabajo, en la presente tesis se ha llevado a cabo un estudio multidisciplinar donde se han aplicado técnicas geoquímicas, hidroquímicas y geofísicas.

En primer lugar, se ha realizado una campaña de prospección geoquímica con la recogida de sedimentos del Arroyo de Baños, con la que se pretende conocer el efecto de los diferentes procesos de escorrentía y lixiviación que afectan al arroyo, así como el impacto aguas abajo que se pueda producir desde cada posible foco de contaminación.

En segundo lugar, se analizaron los suelos alrededor de la fundición de La Cruz con el objetivo de conocer cómo ha afectado la dispersión aérea de los metal(oid)es transportados por los humos generados mientras duró la actividad y cuantificar la impronta producida en los mismos.

Con ambos estudios, se procedió a comparar los contenidos en metal(oid)es medidos en los suelos entorno a la fundición con la distribución de los mismos en los sedimentos del Arroyo de Baños, en este caso ligados a procesos de escorrentía y lixiviación desde los residuos de fundición y otros focos contaminantes.

A fin de simplificar y ordenar la gran cantidad de datos obtenidos y poder de esta manera identificar las variables que condicionan la distribución de los elementos traza en la zona, en cada una de las campañas realizadas se emplearon métodos de estadística, univariante, multivariante y geoestadística.

Por otro lado, en la presente tesis, se analizó la efectividad de las medidas de aislamiento implementadas en una de las presas mineras para determinar hasta qué punto se ha logrado disminuir el impacto que genera dicho residuo en el medio ambiente. Las conclusiones de este estudio, servirán para evaluar la aplicabilidad de este tipo de medidas en otros emplazamientos del distrito o en estructuras similares existentes en otras cuencas mineras. Para este propósito, se utilizaron técnicas de prospección geofísica indirecta; específicamente, georrádar y tomografía eléctrica. Esta última se ha utilizado con anterioridad en el distrito minero de Linares-La Carolina (Martínez et al., 2012b; Rey et al., 2013a), así como en otras regiones mineras (Gomez-Ros et al., 2013; Martín-Crespo et al., 2015; Zarroca et al., 2015), resultando útil para poder reconstruir la morfología de antiguas presas mineras, ubicar zonas de carga-descarga de aguas e identificar y caracterizar el contacto entre el residuo y el sustrato. Además, también se realizó un estudio hidroquímico de las aguas subterráneas y superficiales del entorno estudiado para comparar los grados de contaminación antes y después de sellar las estructuras.

En definitiva, la presente tesis doctoral aplica diferentes técnicas para el análisis ambiental en una zona intensamente industrializada durante los siglos XIX y XX. Para ello se han combinado diferentes especialidades como son la geoquímica, hidroquímica, geofísica y estadística, lo que le da un carácter multidisciplinar a la presente tesis.

2. Objetivos

La presente tesis tiene como objetivo general contribuir al conocimiento del impacto que la minería, mineralurgia y metalurgia puede producir en el medio ambiente, aportando nuevos resultados sobre la movilidad y distribución de elementos traza desde antiguos emplazamientos mineros e industriales abandonados y sus residuos. Todo ello mediante un estudio multidisciplinar, que implementa técnicas de prospección geoquímica, hidroquímica y geofísicas, junto con métodos de análisis estadísticos y geoestadísticos.

Para ello se plantean los siguientes objetivos específicos:

1º) Analizar la movilidad y distribución de metales y semimetales a lo largo de un cauce fluvial del distrito minero, en función de sus características, mecanismo de transporte y medio sedimentario. Para ello, se ha seleccionado el Arroyo de Baños, uno de los principales cauces fluviales del distrito minero de Linares. Se propone determinar qué influencia tienen en los sedimentos depositados en el “lecho vivo” y en la “llanura de inundación”, los diferentes tipos de residuos, mineros, mineralúrgicos y metalúrgicos, que se disponen en la cabecera y sus márgenes.

2º) Analizar la afección producida en los suelos por la dispersión aérea de metal(oid)es que acompañan a la emisión de humos desde las fundiciones, comparándola con los procesos de distribución de elementos traza a lo largo del cauce del Arroyo de Baños. Con este objetivo, se ha seleccionado la “Fundición de La Cruz”, principal industria metalúrgica del distrito minero de Linares-La Carolina, donde se estudiarán los suelos que la rodean.

3º) Evaluar la eficacia del uso de técnicas de prospección geofísica sobre depósitos de residuos mineros como herramientas útiles para la auscultación de estas estructuras. Para ello se han seleccionado dos presas mineras situadas en la concesión minera conocida como “ADARO”, donde se acumulan los rechazos de finos generados en el proceso de flotación de la galena. Se han utilizado las técnicas de la tomografía eléctrica y el georrádar, con las que se quiere estudiar la estructura interna de los depósitos mineros, ver el contacto del residuo con el sustrato donde se apoya y determinar posibles zonas de carga-descarga de aguas en su interior.

4º) Comprobar la efectividad del “sellado” realizado en una de las presas, utilizando la técnica del georrádar para reconstruir la estructura interna de la presa en la zona no saturada y verificar el estado de las diferentes capas del encapsulado realizado.

5º) Realizar el análisis hidroquímico de las aguas subterráneas y superficiales, aguas arriba y abajo de la presa de finos de ADARO, antes, durante y después de las labores de encapsulado, a fin de conocer el impacto que dicha restauración haya supuesto en la mejora de la calidad de las aguas del entorno.

Con todos estos trabajos se espera sentar las bases para la realización de futuros estudios de remediación en emplazamientos mineros, con el fin de atenuar los efectos negativos que puedan producir los focos de

contaminación identificados, desarrollando de esta forma una metodología que contribuya a la protección y mejora de la calidad ambiental en zonas mineras.

3. Antecedentes

3.1. La minería, mineralurgia, metalurgia y el medio ambiente

La industria minera, mineralúrgica y metalúrgica ha tenido un papel relevante en la historia del hombre desde su origen. Las primeras explotaciones se remontan miles de años atrás, como atestiguan las minas de sílex en Grime's Graves, Inglaterra (Russell, 2000) o los yacimientos de Hematita en Suazilandia, excavados hace más de 43.000 años (Rifkin, 2017). A lo largo de siglos, los avances tecnológicos y la creciente demanda de materias primas y de metales preciosos propiciaron un aumento exponencial de la minería e industria metalúrgica, especialmente tras la revolución industrial (Lottermoser, 2010) (Fig 4). Sirva como ejemplo, la cuenca minera del País Vasco donde, las minas y fundiciones pasaron de ser meros negocios familiares con escasas decenas de trabajadores a grandes complejos con miles de empleados tras la industrialización (Escudero, 1998; Ibañez, 2011; Uriarte, 1986).



Figura 4. Lavando arena aurífera cerca de la mina Berezovskii, región de los Urales, Rusia siglo XIX (<http://www.archivohistoricominero.org/archivo-de-imagenes/>)

A medida que la explotación de los yacimientos y la industria del metal crecían, también fue aumentando la preocupación sobre sus efectos en el ecosistema y la salud. Ya en el periodo clásico se encuentran los primeros indicios de esta inquietud asociados la contaminación por As y Hg, cuando las autoridades romanas clausuraron las minas de Mercurio en la península itálica y prohibieron su uso para la extracción de oro, alertados de sus efectos en las poblaciones vecinas (de Lacerda and Salomons, 1997; Ferrara, 1999).

A lo largo del siglo XVI, los tratados sobre minería y metalurgia escritos por Agricola y Bringuccio reseñaron también los efectos adversos del As, Hg, Zn y S en los suelos del entorno de las explotaciones (Agricola Georg et al., 1912; Biringuccio et al., 1540). Sirva como ejemplo la siguiente cita del tratado titulado *De re metallica* en 1556:

El argumento más fuerte de los detractores de la minería es que los campos son devastados por sus operaciones... Además, cuando los minerales son lavados, el agua utilizada envenena los caudales y destruye los peces o los ahuyenta...También se ha dicho que hay un gran detrimento de la minería que supera el valor de los metales producidos (Agricola Georg et al., 1912)

Sin embargo, no fue hasta principios del siglo XX cuando se publicaron los primeros trabajos científicos sobre la contaminación asociada a la dispersión de elementos traza desde explotaciones mineras. En la década de 1920 se hicieron estudios donde se destacaban los efectos de la minería de Pb en la fauna local (Carpenter, 1922, 1925). Los trabajos iniciales sobre la contaminación derivada de la actividad metalúrgica datan también de la misma época. Entre ellos destacan las investigaciones realizadas en las cercanías de la fundición de Pb en Selby (E.E.U.U.), donde se analizó el contenido de metales y semimetales en los alrededores de dicha planta y se describieron los factores que condicionaban su dispersión (Holmes et al., 1915; Shaw and Free, 1914).

En la segunda mitad del siglo XX, la concienciación de la sociedad acerca de la conservación del medio ambiente y los efectos nocivos que producen los metal(oid)es aumentó progresivamente (Hanna and Munasinghe, 1995), provocando la necesidad de realizar nuevos estudios en zonas que pudieran estar en riesgo de ser contaminadas (Donovan et al., 1969; Kleinkopf, 1960; Lagerwerff, 1967). En esta época, Takijima et al., (1973) analiza suelos y plantaciones de arroz afectados por la minería de Zn en Japón, detectando suelos contaminados 24 km aguas abajo de las explotaciones. En Gales (UK) Alloway y Davies (1971) estudian la contaminación por metales y semimetales en suelos afectados por la minería del Cu, Pb y Zn durante el siglo XIX. Este afán por conocer y delimitar el impacto de la minería, metalurgia y otro tipo de industrias, condujo al desarrollo de la prospección geoquímica ambiental como disciplina científica.

Con respecto al distrito de Linares, es llamativa la incipiente concienciación medioambiental que ya se tenía a finales del siglo XIX. Valga el ejemplo de la polémica generada con la puesta en marcha en 1884 de la Fundición San Luis (también conocida con otros nombres, San Gonzalo y/o Cerro Hueco), situada próxima a la ciudad, cuando en el periódico “El eco minero” se publicó...*ya los labradores dueños de aquellos predios, han empezado a quejarse so pretexto de que todo aquel paraje será perdido desde el momento en que la fundición empiece sus operaciones, pues se cree que los humos han de ser tan malos que no han de permitir que aquellos terrenos puedan producir nada* (Gutiérrez-Guzmán, 1999). Después de muchas controversias, protestas y paradas de obra, la Jefatura de Minas informó en junio de 1887 favorablemente sobre el proyecto, aunque reconocía el peligro de los humos, proponiendo para su remediación indemnizar a los damnificados, comparando el problema de San Luis con otras fundiciones del distrito no tan contestadas. También la Comisión de Higiene informó favorablemente, pero solicitó el

cambio de la ubicación de la chimenea de humos al no estar de acuerdo con la dirección de los vientos dominantes.

3.2. Prospección geoquímica ambiental

Si bien, los primeros orígenes de la prospección geoquímica se encuentran en el periodo clásico, sería a mediados del siglo pasado cuando el desarrollo y puesta a punto de nuevas técnicas analíticas con gran sensibilidad, tales como la colorimetría, la fluorescencia de R.X, etc., dieran el impulso necesario a los diferentes métodos y herramientas empleados en la actualidad.

Los primeros estudios radican principalmente en la antigua URSS y en los países escandinavos, destacando la labor de autores como Vernadsky (1924); Fersman (1934) etc., que realizaron trabajos sobre la biogeoquímica y geobotánica dirigida a la búsqueda de nuevos yacimientos minerales. No obstante, el gran desarrollo se produjo en los países anglosajones, una vez finalizada la II Guerra Mundial, de la mano de los grandes “trust mineros” y servicios geológicos nacionales, tal como indican Govett (1977); Boyle (1979) y Plant et al (1988).

En un principio, esta disciplina estaba orientada a la búsqueda de yacimientos para su explotación económica. Sin embargo, la mayor concienciación ambiental, ligada a los efectos nocivos de las diferentes prácticas industriales durante la segunda mitad del siglo pasado, provocó un vuelco de las técnicas de prospección geoquímica hacia estudios de índole ambiental, creándose esta rama de la geoquímica. Su objetivo es la localización y el estudio, en el espacio y el tiempo, de las anomalías geoquímicas ocasionadas por la presencia de contaminantes inorgánicos u orgánicos en el suelo y las aguas causadas por la actividad antropogénica (Hannigan, 2007).

Actualmente, son muchos los estudios sobre suelos y aguas afectados por explotaciones mineras y metalúrgicas en distintos países, de los que se deduce una problemática global. Cabe destacar los trabajos de Jung, (2008) en la minería metálica de Corea, donde se detectan contenidos de Pb y As en suelos 90 veces superiores a los valores aceptados internacionalmente para uso agrícola. En China, cabe señalar las aportaciones de Zhou et al., (2007b) acerca de los mecanismos de transporte y distribución de metal(oid)es procedentes de explotaciones de sulfuros polimetálicos y, sobre todo, el trabajo de síntesis que realiza Wang et al. (2015) para los últimos 83 años de actividad minera en la cuenca del río Hejiang (zona sur del país). Gratton et al., (2000) realizan un estudio sobre la contaminación en antiguas minas de Hg en EEUU, Australia y Canadá, detectando un gran impacto de los metal(oid)es a nivel regional 30 años después del cierre de las explotaciones. Especial relevancia tienen los estudios asociados a las explotaciones en Sudamérica: en Brasil Petta et al., (2014) que detectaron altos contenidos de W, Mo, Cu, Sn y Zn en los sedimentos del sistema fluvial del distrito minero de Brejuí. Para el As, Bundschuh et al. (2012) analizan la afección en los catorce países sudamericanos con más tradición minera, advirtiendo de unas concentraciones muy altas de As en las aguas de uso urbano. En Europa, son muchos los trabajos relacionados con la contaminación del suelo. Davies y Bailing (1990) estudiaron el norte de Somerset (Inglaterra) donde encuentran elevadas concentraciones de Pb, Zn, Cu y Cd. Herbert, (1997) analizó la afección al suelo de minas abandonadas de níquel en la región de Dalarma (Suecia), donde se detectaron

altos niveles de Cu, Fe, Ni, Pb, Zn. En Polonia, concretamente en la Małopolska, los suelos presentan una alta contaminación por Cd, Zn y Pb (Chrastný et al., 2012).

En esta línea, en España existen numerosos trabajos que detectan altas concentraciones de metales y semimetales en los suelos asociados a los antiguos distritos mineros: en Río Tinto (Castillo et al., 2013; Olías and Nieto, 2015; Valente et al., 2016), Almadén (Martín-Crespo et al., 2011), Cartagena (Bes et al., 2014; Conesa et al., 2006), Asturias (Sierra et al. 2014) o en el mismo distrito de Linares (Martínez, 2002). Sin embargo, dado el gran número de factores que determinan el impacto de la actividad minera, mineralúrgica y metalúrgica, así como la heterogeneidad de las explotaciones, hace que aún haya mucho camino por recorrer a la hora de conocer cómo influyen los diferentes factores en la distribución espacial de los metal(oid)es, y de esta forma proponer acciones de remediación para minimizar su efecto en el entorno.

3.3 Legislación ambiental

Las actuales legislaciones ambientales tienen su origen en la segunda mitad del siglo XX, cuando diversos desastres ambientales junto con el agotamiento progresivo de los recursos naturales provocaron una creciente concienciación ambiental en la sociedad. Este hecho dio lugar a las primeras convenciones internacionales sobre el medio ambiente durante las décadas de 1960 y 1970, donde se fijarían los compromisos y reglamentaciones iniciales. Cabe destacar la primera cumbre sobre el medio ambiente auspiciada por la Asamblea General de Naciones Unidas en 1972 denominada “Conferencia Mundial sobre el Medio Humano”, celebrada en Estocolmo. Dicha comisión sentó las bases para las futuras actuaciones de los Estados y de las Organizaciones Internacionales en materia de medio ambiente. Como consecuencia de la celebración de dicha conferencia, se desarrolló el Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente, donde se recogieron ciertos compromisos ambientales que formarían un instrumento jurídico de carácter recomendatorio o meramente declarativo.

Unos años más tarde, en 1987 la Comisión Mundial del Medio Ambiente y del Desarrollo estableció la idea del desarrollo sostenible, es decir, que el progreso debe satisfacer las necesidades del presente sin comprometer la habilidad de las generaciones futuras para lidiar con las suyas. Este concepto puso en valor las reclamaciones de aquella parte de la sociedad partidaria de un mayor desarrollo económico y los interesados en la conservación del medio ambiente, percepción que rige las actuales normativas.

Hoy en día la mayoría de países tienen una regulación ambiental donde se recogen los niveles genéricos de referencia (NGR) de las principales sustancias tóxicas y elementos traza. Entre todas destacan las normativas de las agencias ambientales de Estados Unidos, Canadá, Australia, Reino Unido y Holanda por su repercusión internacional. De esta forma, son numerosos los estudios que, aún sin estar desarrollados en estos países, toman dichas normativas como referencia. En el caso de la normativa holandesa, existen publicaciones de China (Lee et al. 2006; Luo et al. 2011), Bangladesh (Islam et al. 2015), Brasil (Niemeyer et al. 2010; Petta et al. 2014), Kosovo (Šajin et al. 2013), Eslovaquia (Rapant et al. 2006), Macedonia (Stafilov et al. 2010) o Reino Unido (Walling et al. 2003) que han cotejado las concentraciones de metal(oid)es en suelos y aguas obtenidas con esta normativa de referencia.

La regulación holandesa presenta dos concentraciones tipo para elementos traza y compuestos tóxicos, concretamente, los valores objetivo y los de intervención. Los primeros se refieren a las concentraciones aceptables para una buena calidad de los suelos, mientras que los segundos indican niveles en los cuales es necesario llevar a cabo una labor de remediación específica antes de ser reutilizados. Estos últimos se calculan comparando las concentraciones de riesgo determinadas a partir de datos ecotoxicológicos con las obtenidas para la exposición humana, seleccionando el límite más restrictivo como valor de intervención. De esta forma, la concentración de riesgo ecológico se define como aquella a la que el 50% de especímenes evaluados en un ecosistema cerrado experimenta efectos adversos, mientras que los niveles de riesgo humano se basan en el nivel de toxicidad máximo permisible para la salud.

Los valores de intervención, por el contrario, se definen como el 1% de la concentración máxima permitida, que representa el contenido en el cual el 95% de los especímenes no se ven alterados por el elemento o sustancia en cuestión. La determinación de estos valores presentes en el agua, sedimento y suelo se basa en la suposición de que los organismos que habitan en los ecosistemas están probablemente más expuestos a estos compuestos que los humanos y, por lo tanto, esos valores de máxima concentración se basan únicamente en datos ecotoxicológicos que se presuponen más restrictivos. Por el contrario, se considera que los seres humanos están más expuestos a los compuestos transmitidos a través del aire, por lo que los valores de máxima concentración en este ambiente se derivan de estudios de inhalación en mamíferos o estudios epidemiológicos.

A nivel nacional, existen regulaciones precursoras desde principios del siglo XX como son la Ley de Caza de 1896 y la breve Ley de Parques Nacionales de 1916, que únicamente contaba con tres artículos. Más recientemente, las normativas tardo-franquistas del Reglamento de Actividades Molestas, Insalubres, Nocivas y Peligrosas de 1961, la Ley de Espacios Naturales Protegidos de 1975 y la Ley de Protección del Medio Ambiente Atmosférico de 1978 plasmarían a nivel legislativo la creciente preocupación ambiental de la sociedad y supusieron los primeros pasos de una rama del derecho destinada a proteger el medio que nos rodea, procurando minimizar al máximo el impacto del ser humano en el mismo.

En lo que respecta a la contaminación del suelo, en la actualidad la normativa española se regula por el Real Decreto 9/2005 de 14 de enero, *por el que se establece la relación de actividades potencialmente contaminantes del suelo y los criterios y estándares para la declaración de suelos contaminados*. En él, se indican los niveles de referencia para diferentes concentraciones de contaminantes y se especifican los criterios a seguir para el establecimiento de estándares en los parámetros que no los tienen. Del mismo modo, la normativa establece los supuestos en los que es necesario llevar a cabo una investigación de la calidad del suelo y resume brevemente los contenidos mínimos de este tipo de estudios de carácter reglamentario.

En los últimos años, las diferentes comunidades autónomas han ampliado y completado este real decreto, creando todo un complejo abanico de leyes y ordenamientos que tratan de ajustar la legislación a las particularidades de cada territorio. Este hecho es especialmente notable en el caso de los metales y semimetales, dado que el Real Decreto 9/2005 no establece niveles de referencia para los mismos.

En la comunidad autónoma de Andalucía, los niveles genéricos de referencia para metales y semimetales, al momento de la realización de la presente tesis, se establecen en el Decreto 18/2015, de 27 de enero, *por el que se aprueba el reglamento que regula el régimen aplicable a los suelos contaminados*, aplicándose distintos valores según el uso actual, o previsto del suelo afectado (Fig 5).

ANEXO IV
N.G.R. PARA ELEMENTOS TRAZA EN ANDALUCÍA

ELEMENTO		INDUSTRIAL (mg/kg peso seco)	URBANO (mg/kg peso seco)	OTROS USOS (mg/kg peso seco)
Antimonio		4700 ^b	470	90
Arsénico	cancerígeno	40	36 ^a	36 ^a
Bario		10000 ^d	10000 ^d	10000 ^d
Berilio	no cancerígeno	1450 ^d	145	145 ^c
Cadmio		750 ^b	75	25
Cobalto		250 ^b	25	24 ^a
Cobre		10000 ^d	3130	595
Cromo III		10000 ^d	10000 ^d	10000 ^d
Cromo VI	cancerígeno	100	20 ^a	20 ^a
Estaño		10000 ^d	10000 ^d	10000 ^d
Mercurio (elemental)		15	6	6 ^c
Mercurio (inorgánico)		250 ^b	25	25 ^c
Molibdeno		3900 ^b	390	115
Níquel		10000 ^b	1530	1530 ^c
Plomo		2750 ^b	275	275 ^c
Selenio		3900 ^b	390	370
Talio		2,3 ^b	0,23	0,23 ^c
Vanadio		3650 ^b	365	50
Zinc		10000 ^d	10000 ^d	10000 ^d

- a.- Ajuste a VR90 para el metal considerando el Estudio de elementos traza en suelos de Andalucía, realizado por las Universidades de Granada, de Sevilla y de Huelva, a instancias de la Consejería de Medio Ambiente.
- b.- Criterio de contigüidad, según el cual, el nivel de referencia para uso urbano del suelo no podrá ser mayor de 10 veces el nivel de referencia para otros usos del suelo, y el nivel de referencia para un uso industrial del suelo no podrá ser mayor de 10 veces el nivel de referencia de un uso urbano del suelo.
- c.- En caso que el Nivel Genérico de Referencia (NGR) para uso «urbano» sea inferior al de «otros usos», se igualan ambos.
- d.- Criterio de reducción, según el cual, se adopta como nivel genérico de referencia 100 mg/kg en aquellos casos en los que el valor calculado supere esta cantidad. Sin embargo, el valor de 100 mg/kg peso seco descrito en el R.D. 9/2005, de 14 de enero, se establece como criterio de reducción para las sustancias de síntesis. No se considera aplicable este valor a los metales. Para este estudio se ha empleado el valor de 10.000 mg/kg peso seco (=1% p/p del metal en suelo).

Figura 5. Anexo IV del Decreto 18/2015 donde se establecen los niveles genéricos de referencia para metales.

En cuanto a las aguas subterráneas se refiere, la Directiva 2006/118/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, “relativa a la protección de las aguas subterráneas contra la contaminación y el deterioro” de 12 de diciembre de 2006, estableció para los estados miembros la obligación de definir criterios de referencia para la calidad de las masas de agua existentes en sus territorios, en un periodo de 2 años. Sin embargo, actualmente no existen estándares o valores de referencia para la evaluación de la calidad del agua subterránea o superficial, ni a nivel autonómico ni estatal, por lo que se debe recurrir a normativas europeas para obtener estándares de referencia.

En este contexto la presente investigación empleó los máximos valores medios anuales establecidos por la European Union Environmental Quality Standards (EQS) para elementos tóxicos en aguas superficiales establecidos en la Directiva 2008/105/EC de la Unión Europea, como niveles de referencia (Fig 6).

ANEXO I

NORMAS DE CALIDAD AMBIENTAL PARA SUSTANCIAS PRIORITARIAS Y PARA OTROS CONTAMINANTES

PARTE A: NORMAS DE CALIDAD AMBIENTAL (NCA)

MA: media anual

CMA: concentración máxima admisible

Unidad: [µg/l]

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)
Nº	Nombre de la sustancia	Nº CAS (1)	NCA-MA (2) Aguas superficiales continentales (3)	NCA-MA (2) Otras aguas superficiales	NCA-CMA (4) Aguas superficiales continentales (3)	NCA-CMA (4) Otras aguas superficiales
(1)	Alacloro	15972-60-8	0,3	0,3	0,7	0,7
(2)	Antraceno	120-12-7	0,1	0,1	0,4	0,4
(3)	Atrazina	1912-24-9	0,6	0,6	2,0	2,0
(4)	Benceno	71-43-2	10	8	50	50
(5)	Difeniléteres bromados (5)	32534-81-9	0,0005	0,0002	no aplicable	no aplicable
(6)	Cadmio y sus compuestos (en función de las clases de dureza del agua) (6)	7440-43-9	≤ 0,08 (Clase 1) 0,08 (Clase 2) 0,09 (Clase 3) 0,15 (Clase 4) 0,25 (Clase 5)	0,2	≤ 0,45 (Clase 1) 0,45 (Clase 2) 0,6 (Clase 3) 0,9 (Clase 4) 1,5 (Clase 5)	≤ 0,45 (Clase 1) 0,45 (Clase 2) 0,6 (Clase 3) 0,9 (Clase 4) 1,5 (Clase 5)

Figura 6. Extracto del anexo 1 de la Directiva 2008/105/EC de la unión europea, donde se establecen los niveles de referencia para las aguas superficiales.

3.4 Estadística univariante, multivariante y geoestadística

En los estudios de geoquímica ambiental es preciso manejar una gran cantidad de datos que permitan reproducir de la forma más fiable posible los diferentes procesos que ocurren en el medio natural. Las diferentes técnicas de análisis estadístico permiten simplificar dicha información, y así facilitan la deducción de los diferentes factores que toman parte en la dispersión de los contaminantes en las áreas analizadas.

La estadística univariante constituye la herramienta básica para el estudio descriptivo de la información recabada. Centrándose en el análisis de una única característica o cualidad del individuo, permite deducir el tipo de distribución de las variables investigadas, pudiendo detectar valores anómalos en la base de datos, así como tendencias que son indicativas de la influencia antropogénica en los suelos (Zhang et al., 2008; F. Zhou et al., 2007a). Si bien esta técnica aporta información útil acerca de la distribución de las diferentes variables en el área de estudio, no permite analizarlas en conjunto, de forma que no se puede rastrear sus interacciones, y así algunas variables que influyen en la base de datos permanecen “ocultas”. Para determinarlas, actualmente existen una serie de herramientas de análisis multivariante que permiten trabajar simultáneamente con un gran número de variables. Estas técnicas tienen su origen al comienzo del siglo XX cuando Pearson y Spearman publicaron sus estudios sobre la correlación de variables (Pearson, 1895; Spearman, 1904). Más tarde, en las décadas de 1930 y 1940 se desarrollaron la mayoría de herramientas de análisis multivariante que se emplean en la actualidad como son el análisis factorial o de componentes principales (Bartlett, 1947, 1939; Thurstone, 1931).

Inicialmente su uso estuvo limitado a estudios puramente matemáticos o de índole socio-económico, hasta que en la década de 1960 se empezaron a desarrollar dichas técnicas en investigaciones medio ambientales (Demina, 1970; Harberd, 1962). En este sentido, cabe destacar el trabajo de Hickey en 1967 donde se emplea el análisis multivariante para buscar relaciones entre la polución aérea y los ratios de mortandad en Estados Unidos o el estudio realizado por Parekh, en el mismo año, donde se utiliza la estadística para el análisis de la contaminación en el distrito industrial de Karachi, Pakistán. Actualmente, son numerosos los estudios que han utilizado estas herramientas para el análisis de áreas contaminadas por la actividad minera e industrial (Facchinelli et al., 2001; Horák and Hejzman, 2016; Lu et al., 2012; Ma et al., 2016; Yuan et al., 2013). A este respecto, entre los métodos más utilizados se encuentran el análisis factorial (FA) y el de componentes principales (PCA), y aunque los dos sirven para simplificar la estructura del conjunto de variables, presentan diferencias notables. De este modo, el objetivo del análisis factorial es revelar las covarianzas o correlaciones entre las variables, mientras que el análisis de componentes principales trata de representar la máxima proporción de la varianza posible con un menor número de variables. En cualquier caso, ambos son muy útiles para conocer la dispersión de elementos traza a partir de su concentración en suelos y sedimentos. Sirva como ejemplo el estudio realizado por Ma et al. (2016) en los sedimentos del Río Amarillo o Huang He (China), donde gracias al uso del PCA se pudo determinar el origen de los metal(oid)es, describiendo una importante influencia de la minería e industria metalúrgica en el contenido de Ni, Cr y Cd. En el caso del análisis factorial, destaca el trabajo de Mil-Homens et al. (2013), que determinó los mecanismos de transporte y procesos geoquímicos que influían en la distribución de metal(oid)es a lo largo del río Minho (Portugal) en 2013.

No obstante, estas herramientas estadísticas no tienen en cuenta la situación espacial de los datos, por lo que fue necesario el desarrollo de una nueva disciplina la que permitiera analizar los valores obtenidos de acuerdo a su situación y predecir, de esta manera, los valores de cada variable en los puntos no muestreados. De este modo, a mediados del pasado siglo, Sichel (1949, 1947), Krige (1951) y Matheron (1962) desarrollaron los métodos de análisis geoestadístico, con los que se pueden realizar mapas de isocontenidos de la distribución espacial de elementos traza, características físico-químicas del suelo o puntuaciones derivadas del análisis por PCA y FA (Balaban et al., 2015; Facchinelli et al., 2001; Lee et al., 2006; Zhang, 2006).

En la actualidad, numerosos estudios usan conjuntamente técnicas de análisis espacial y multivariante, mejorando sustancialmente la interpretación de los datos (Liénard et al., 2014; Yuan et al., 2013). Sirva como ejemplo el trabajo realizado en la República de Macedonia del Norte por Stafilov et al., (2010) por medio del análisis factorial y espacial sobre los suelos de una fundición de Pb cercana a la población de Veles, que permitió establecer el perímetro de influencia tanto de la propia metalurgia como del centro urbano adyacente. También la aplicación de ambas técnicas en el estudio de Křibek et al., (2015) realizado en los alrededores de la fundición de Tsumed (Namibia), sirvieron para determinar el alcance de las partículas y gases emitidos desde la planta, y compararla con la dispersión de metal(oid)es desde los depósitos mineros cercanos (Fig 7).

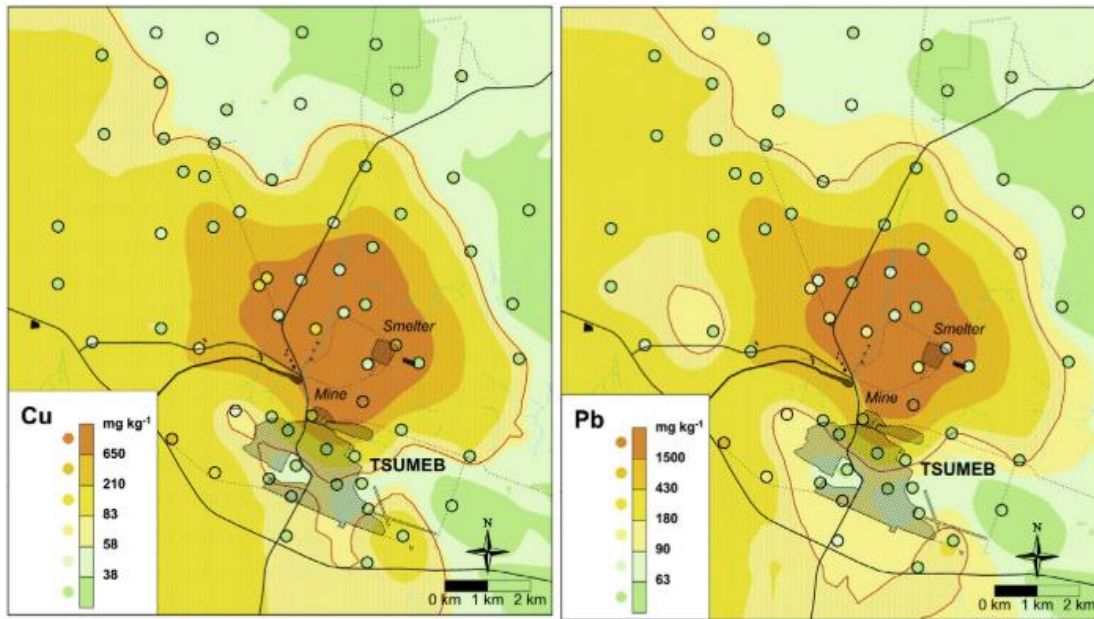


Figura 7. Mapas de isocontenidos empleados para representar la distribución de Cu y Pb en los suelos alrededor de una fundición de Namibia (Křibek et al., 2015)

3.5 Prospección geofísica

Cuando se trata de analizar el interior del subsuelo la toma de muestras representativas puede ser difícil, costosa y en ocasiones inviable técnica o económicamente, al tener que recurrir a la realización de sondeos mecánicos o labores mineras de reconocimiento. En estos casos se pueden emplear métodos de prospección indirecta, que permiten deducir las diferentes características del terreno a partir de parámetros correlacionables o extrapolables cuya medición es más sencilla.

La prospección geofísica es uno de los métodos indirectos más empleados en la actualidad tanto en el ámbito civil como académico (Ishiyama et al., 2016; Melanson et al., 2015; Schiffler et al., 2017; Tavakoli et al., 2016). Se trata de un conjunto de técnicas no destructivas que permiten detectar variaciones en los parámetros físicos de la corteza terrestre con el objetivo de obtener datos acerca de su estructura y características. Las técnicas se dividen en diferentes subgrupos según el parámetro físico que estudian, y de esta forma, existen métodos gravimétricos, magnéticos, eléctricos, electromagnéticos, sísmicos, radiométricos y geotérmicos (Everett, 2013). En esta tesis doctoral se han empleado dos técnicas; la tomografía eléctrica (ERT) englobada dentro de los métodos eléctricos y el georrádar dentro de los métodos electromagnéticos.

3.5.1 Tomografía eléctrica

La tomografía eléctrica forma parte de los métodos de prospección eléctrica que se basan en la medida de variaciones de las propiedades eléctricas en el terreno, concretamente la resistividad eléctrica de los diferentes materiales que forman el subsuelo, con el propósito de determinar la disposición en profundidad de los diferentes niveles geoelectrónicos (Hidalgo-López et al., 2004).

Los primeros estudios se remontan al siglo XVIII, cuando Gray y Wheeler midieron la conductividad de algunas rocas en el año 1720 (Gray, 1720). Unos años más tarde, en 1746, se descubrió la capacidad del subsuelo de conducir corriente eléctrica y la variación de la misma según la composición del terreno. Ya en el siglo XIX, se determinaron los principios físicos en los que se sustentan las técnicas de prospección geoelectrónica, es decir, la relación entre voltaje y corriente eléctrica. Dicho descubrimiento se basó en los trabajos de Ohm (1787-1854), Ampere (1775-1836) y Faraday (1791-1867) sobre la intensidad del campo magnético asociado a un flujo de corriente eléctrica y a la corriente inducida. Sin embargo, no sería hasta 1873 cuando el físico Maxwell agruparía matemáticamente dichos principios en su tratado titulado *Treatise on Electricity and Magnetism*, sentando de este modo las bases teóricas de la prospección eléctrica funcional (Zhdanov and Keller, 1994).

Sin embargo, la primera prueba práctica se realizaría unos años antes en 1829, cuando Robert Fox midió los campos eléctricos producidos por procesos de oxidación-reducción para detectar depósitos de sulfuros en Cornualles (Inglaterra). Aun así, los mayores avances en este sentido se darían cuando los hermanos Schlumberger y el doctor Frank Wenner, que son considerados como los padres de la prospección eléctrica, aplicaron de forma exitosa las fórmulas de Maxwell e implementaron nuevas técnicas como el dispositivo tetrapolar en 1916, realizándose en 1920 el primer levantamiento de resistividad eléctrica.

Durante las siguientes décadas hubo un goteo constante de estudios que propiciaron el avance y mejora de este tipo de técnicas (Chanillo, 1990; Mundry, 1980; Parchas and Tabbagh, 1980; Rijo, 1977; Sylvester and Uhlmann, 1986; Tripp et al., 1978). Destaca en este sentido la publicación de Edwards en 1977 donde se presentan por primera vez los datos de prospección eléctrica en seudosecciones. Sin embargo, no será hasta la década de 1990 cuando la irrupción de la informática posibilitará el desarrollo de los algoritmos de inversión, que darán lugar a la tomografía eléctrica como tal (Heights and Loke, 1999). Esta técnica emplea procesos de inversión para recalcular la resistividad obtenida a partir de los valores de intensidad y voltaje.

En la tomografía eléctrica, la primera resistividad obtenida en campo se denomina aparente, ya que responde a un terreno homogéneo teórico que ofrece la misma resistencia a la corriente que el subsuelo heterogéneo estudiado. Una vez realizada la inversión se obtiene la resistividad real que se irá ajustando al modelo original del terreno por medio de iteraciones.

En los últimos años la tomografía eléctrica ha demostrado ser muy útil para el estudio y análisis de zonas contaminadas (Fig 8). Desde principios del nuevo milenio, se han realizado numerosas publicaciones sobre la contaminación de acuíferos, descargas de vertidos contaminantes en el subsuelo, detección de plumas de contaminación o localización de cavidades mineras abandonadas. Sin embargo, son pocos los grupos de investigación que se dedican al análisis de zonas mineras. Cabe destacar los trabajos de Lghoul et al., (2012) y Placencia-Gómez et al., (2010) en la detección de drenajes ácidos de mina en depósitos de sulfuros polimetálicos o el reciente estudio de Bortnikova et al., (2016) en el complejo minero de Salair (Rusia), donde se determina el horizonte de infiltración de aguas ricas en metal(oid)es desde las presas hacia el sustrato. En España, destacan los estudios realizados en la zona minera de Cartagena, Murcia, por parte de

Martínez-Pagan (Martínez-Pagán et al., 2013), así como los estudios llevados a cabo por Martínez y Rey en el distrito minero de Linares (Martínez et al., 2014; Rey et al., 2013c), donde se ubica esta tesis doctoral.

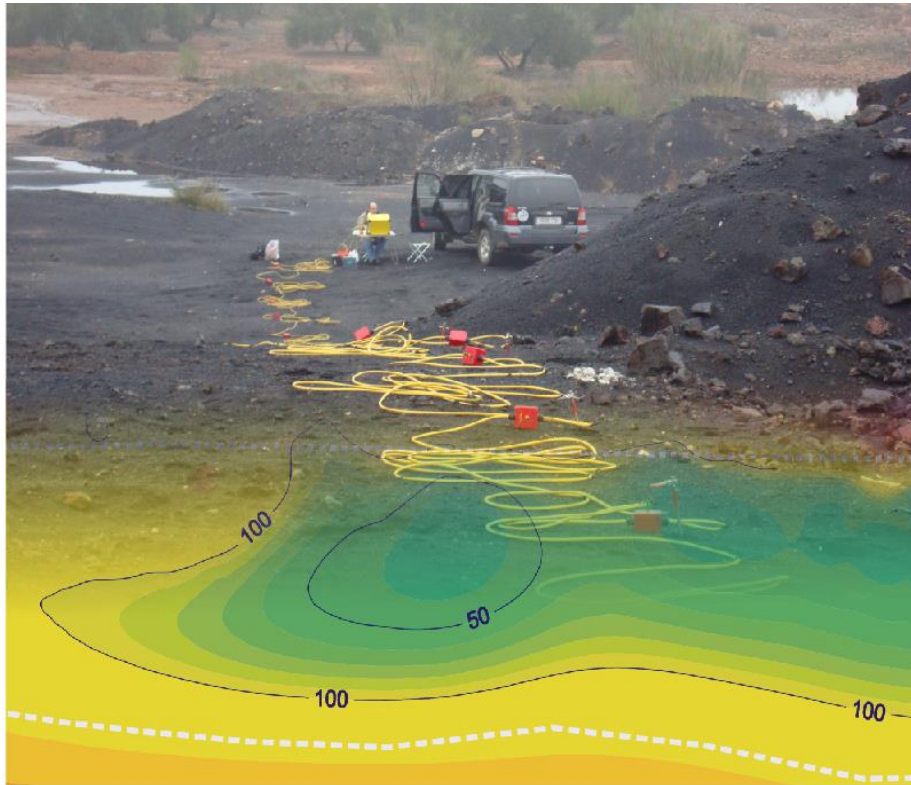


Figura 8. Campaña de tomografía eléctrica en escorias de fundición del distrito minero de Linares (imagen modificada; Martínez et al., 2012c).

3.5.2 Georrádar

El georrádar consiste en la emisión hacia el subsuelo de pulsos electromagnéticos de corta duración y en la posterior detección de las reflexiones que estas producen en las discontinuidades de los materiales que atraviesan. La difusión de las ondas emitidas está regulada por las ecuaciones de Maxwell, que describen los campos magnéticos y eléctricos de la onda en función de las propiedades del terreno por el que transita.

Esta es una técnica muy reciente, aunque los primeros ensayos se remontan a la primera mitad del siglo XX, su uso práctico no se desarrolla hasta la década de 1970. Los primeros estudios se sitúan en el ámbito de la geología y glaciología, pero su empleo se irá extendiendo a medida que se mejoran las técnicas y equipos disponibles. Cabe destacar el estudio realizado por Cook en 1975 donde se utilizaron varias antenas de diversas frecuencias en diferentes sustratos, determinando la idoneidad de la técnica en cada caso. Unos años más tarde, Rubin y Fowler (1978) realizan uno de los primeros trabajos de campo que emplea el radar para encontrar fracturas en materiales rocosos, ya que hasta entonces las medidas en roca se habían limitado al laboratorio. También se debe mencionar la investigación de Davis et al. (1976), que experimenta con impulsos de radar en el permafrost de Tuktoyaktuk, en el extremo norte de Canadá, alcanzando profundidades hasta 30 m con una antena de 110 MHz e impulsos de 18 ns. En esta época, los estudios de campo se limitaban a terrenos sencillos que facilitaban la penetración de las ondas.

A partir de los 90, la mejora de los equipos permitió su uso en terrenos más complicados, lo cual hizo que su empleo se extendiera a otras ramas de trabajo como la ingeniería civil (Bauman et al., 1994; Benedetto and Pajewski, 2015; Lai et al., 2017), arqueología (Bevan, 1991; Booth et al., 2015), conservación del patrimonio (Liu et al., 1998; Tapete et al., 2013), explotaciones mineras (Dick et al., 2014; Halleux et al., 1992), e incluso en la detección de minas antipersona (Bruschini et al., 1998). En los últimos años, diversos estudios han empleado el georrádar en áreas con diversos problemas ambientales asociados a escapes de hidrocarburos (Catapano et al., 2014; Haynie and Khan, 2016), plumas de contaminación (Pujari et al., 2007), vulnerabilidad de acuíferos (Maury and Balaji, 2015) o vertederos (Carpenter and Reddy, 2017; Chira-Oliva et al., 2015; Tavares et al., 2016). En este último apartado cabe destacar el trabajo de Porsani et al., (2004) en Sao Paulo, Brasil, donde el georrádar permitió detectar si la pluma de contaminación estaba afectando a los cultivos de los alrededores. También es relevante el estudio de Hermozilha et al. (2010), que realizaron una campaña de georrádar 3D en un vertedero sellado para conocer el posible deterioro del recubrimiento y detectar plumas de contaminación.

En el campo de la minería, Bergström, (1997), Hermozilha et al., 2010 y Villain et al., (2015) presentan estudios donde se combinan las técnicas de georrádar y tomografía eléctrica para el análisis de residuos mineros restaurados. En ambos casos se destaca la efectividad del georrádar para detectar fallos en el recubrimiento de los residuos y se resalta su compatibilidad con la técnica de prospección eléctrica. En España, diferentes grupos de investigación han realizado importantes trabajos en el campo de la evaluación de zonas contaminadas (Gómez-Ortiz and Martín-Crespo, 2012; Martínez et al., 2015; Rey et al., 2017, 2013b; Solla et al., 2010). Sin embargo, son pocos los estudios en el ámbito minero, destacando los trabajos de Fernández et al., (2013) y Gomez-Ortiz et al., (2010) en las minas de Río Tinto y San Quintín. En el área del distrito de Linares cabe reseñar el estudio publicado por Martínez et al., (2014) donde se emplea el georrádar para la caracterización de presas mineras no restauradas.

3.6 Estudios previos en el área investigada

La presente tesis se emplaza en el antiguo distrito minero de Linares (Sur de España) donde desde época prerromana se constata una importante actividad minera asociada a la obtención de metales no ferrosos tales como Cu, Zn, Ag y especialmente Pb. La abundancia de dichos metales dio lugar a una importante minería, mineralurgia y metalurgia durante los siglos XIX y XX, con la implantación de numerosas empresas mineras tanto locales como extranjeras que explotaron los filones mediante pozos, socavones y galerías. El todo uno extraído era tratado en plantas mineralúrgicas por gravimetría y flotación obteniendo un concentrado, que era finalmente fundido en plantas metalúrgicas para obtener los metales deseados. Toda esta actividad produjo diferentes residuos tales como estériles de mina, rechazo de gruesos y finos del proceso gravimétrico y de flotación, y finalmente escorias de fundición. Sus efectos en el medio ambiente, aunque en muchos casos evidentes, no fueron estudiados con anterioridad al cierre del sector en las décadas de los 80 y 90 del siglo pasado. En este sentido será a partir del año 2000, cuando se empiezan a desarrollar varias líneas de investigación con la intención de conocer y evaluar el impacto que han podido tener en la región, la minería y su industria asociada, tratando la cuestión desde diferentes puntos de vista y aplicando diversas técnicas, fundamentalmente geoquímicas, hidrogeoquímicas y geofísicas.

En 2002, Julián Martínez presentó su tesis doctoral denominada “Caracterización geoquímica y ambiental de los suelos en el distrito minero de Linares”, que posteriormente fue desarrollada en diversas publicaciones entre 2007 y 2008 (Martínez et al., 2008b, 2008a, 2007b, 2007a). Estos estudios permitieron establecer el fondo geoquímico de los suelos del distrito según su origen litológico, consiguiéndose evaluar el impacto que la minería, mineralurgia y metalurgia ocasionó en la cuenca minera. Los valores de fondo calculados para Pb, As y Sb (525 mg kg^{-1} ; 16 mg kg^{-1} ; $2,7 \text{ mg kg}^{-1}$, respectivamente), comparados con los valores para la corteza terrestre propuestos por Clarke (16 mg kg^{-1} Pb, 5 mg kg^{-1} As y 1 mg kg^{-1} Sb), resultan ser especialmente elevados (Martínez et al., 2007a). Del mismo modo, destacan los altos contenidos medidos de Ag, As, Cd, Cu, Mn, Zn y Pb en las zonas aledañas a las instalaciones mineralúrgicas y metalúrgicas (Martínez, 2002). También sobresalen especialmente los valores de As, Cu y Pb detectados en las parcelas situadas cerca de la Fundición de La Cruz (100 mg kg^{-1} , 719 mg kg^{-1} y 22964 mg kg^{-1} , respectivamente, Martínez et al., 2008b), en las márgenes del Arroyo de Baños y en zonas situadas cerca del casco urbano de Linares que serán analizadas con detenimiento en esta tesis.

De forma paralela, M^a Carmen Hidalgo realizó estudios sobre la afección de las aguas por la minería y metalurgia en la región, especialmente en lo que se refiere a la afluencia de aguas subterráneas a los cauces fluviales desde galerías, socavones mineros y depósitos de residuos (Hidalgo et al., 2011). A diferencia de otras explotaciones de sulfuros metálicos, las aguas en el distrito de Linares presentan un pH neutro, incluso ligeramente alcalino. Este hecho se debe a que, si bien la oxidación de los sulfuros suele provocar la acidificación de las aguas, la existencia de materiales carbonatados que acompañan a la mineralización, tales como la ankerita, favorecen la neutralización de las aguas (Hidalgo et al., 2010). Dicho fenómeno, disminuye la movilidad de elementos como el Pb o Cu, y por tanto mejora la calidad de las aguas con respecto a las que se observan en zonas próximas con yacimientos similares. Sin ir muy lejos, las galerías mineras situadas en la Carolina, 30 km al norte de Linares, vierten aguas con pH inferior a 4 y presentan contenidos de Pb, As y Mn que pueden alcanzar los $850 \mu\text{g L}^{-1}$, $450 \mu\text{g L}^{-1}$ y $14,9 \text{ mg L}^{-1}$ respectivamente (Hidalgo et al., 2011, 2010).

Aunque la concentración de metal(oid)es en las aguas tomadas en galerías mineras de Linares es menor con respecto a las de La Carolina, los estudios de Hidalgo en diversas zonas del distrito (Hidalgo et al., 2006) detectaron contenidos en Pb ($260 \mu\text{g L}^{-1}$) que son claramente superiores a los estándares de referencia establecidos en la normativa holandesa para aguas subterráneas ($75 \mu\text{g L}^{-1}$; ESDAT, 2000). De este modo, en las aguas superficiales en el río Guadiel, situado el extremo oeste del distrito, existe un aumento significativo de las concentraciones de Pb, Ba, B, Cr y Ni aguas abajo de la zona minera, donde presentan una concentración media de 74, 464, 329, 29, 46 $\mu\text{g L}^{-1}$ respectivamente (Hidalgo et al., 2011).

En los últimos años, también se han realizado estudios en el distrito Linares – La Carolina, que emplean herramientas de prospección geofísica para el análisis de estructuras mineras destinadas al almacenamiento de residuos. Es el caso de las campañas de tomografía eléctrica y georrádar llevadas a cabo por Julián Martínez y Javier Rey (Martínez et al., 2012a; Rey et al., 2017, 2013b). Dichos trabajos analizaron, en primer lugar, la respuesta geoelectrónica que producen los diferentes sustratos geológicos de la región (granitos, pizarras y areniscas), optimizando la distancia de separación interelectrónica para los diferentes

dispositivos utilizados (Rey et al., 2013a). Posteriormente, sus estudios se han centrado en definir la geometría interna de las estructuras mineras e identificar zonas de diferente resistividad en el seno de antiguas presas mineras. Los resultados obtenidos pusieron de manifiesto la utilidad de la tomografía eléctrica como herramienta para la auscultación de estructuras de residuos mineros (Martínez et al., 2012c, 2012a).

En cuanto al georrádar, fue utilizado para identificar diferentes aspectos sobre la estratificación interna de depósitos mineros (Rey et al., 2013a, 2013b). Además, los resultados obtenidos con el uso de estas técnicas también demostraron la existencia de procesos de infiltración y lixiviación de aguas. En este sentido, destacan las infiltraciones registradas en los depósitos de escorias de la fundición de La Cruz y su posterior drenaje a los cauces superficiales en la cuenca del Arroyo de Baños (Martínez et al., 2012c).

En resumen, los estudios precedentes coinciden en resaltar el impacto que la minería, la mineralurgia y metalurgia ha producido en los suelos del distrito de Linares debido a los altos contenidos en Ag, As, Cd, Cu, Mn, Pb, Sb y Zn que presentan los suelos. En el caso de las aguas, si bien no se aprecia acidificación debido a la oxidación de los sulfuros, sí se aprecian altos contenidos de metal(oid)es como Pb, As, Mn y Fe en las aguas provenientes de galerías y socavones mineros.

4 Área de estudio

El presente estudio se emplaza en el distrito minero de Linares, situado al noreste de la provincia de Jaén, dentro de la Comunidad Autónoma de Andalucía, sur de España (Fig 9). La práctica totalidad del mencionado distrito se encuentra en el término municipal de Linares, que abarca una extensión de 197,92 km² y cuenta con 57.811 habitantes, (padrón INE del año 2018), lo que equivale al 58% la población total de la comarca Norte de la provincia de Jaén y la convierte en la segunda ciudad más poblada de esta provincia.

Tradicionalmente, los habitantes de esta comarca se han dedicado al sector industrial, con un peso importante de la minería, la metalurgia, el sector metal-mecánico y del automóvil durante el siglo XX. A lo largo de las últimas décadas, el cierre gradual de dichas actividades ha dado lugar a que en la actualidad el sector servicios y la actividad agrícola ligada al olivar hayan tomado un mayor peso en la base económica del municipio, aunque la industria sigue manteniendo una considerable importancia.

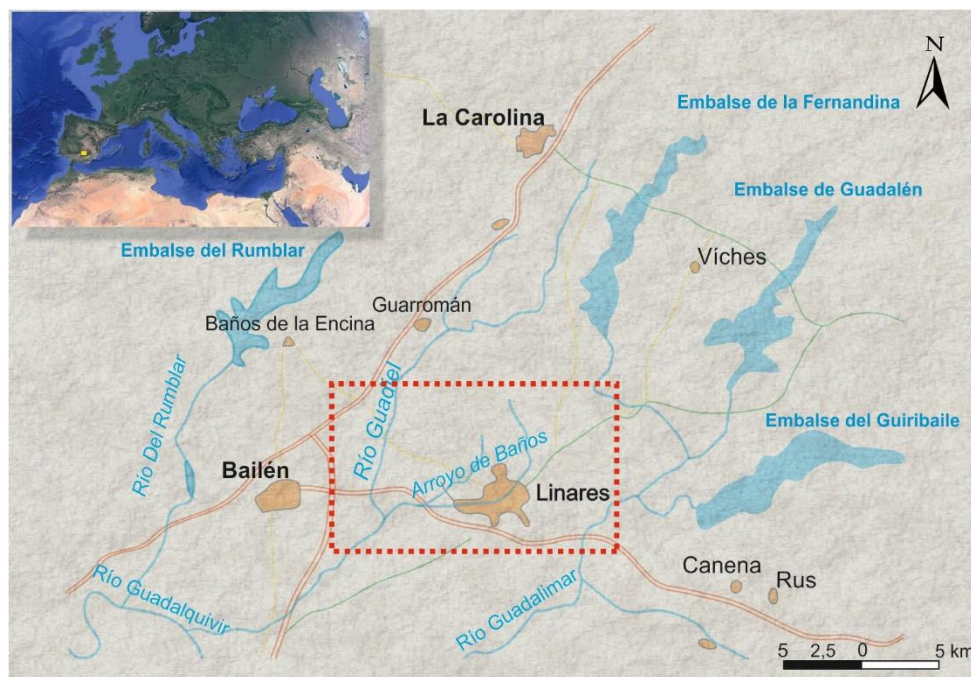


Figura 9. Localización del área de estudio.

En lo referente al clima de la región, es de tipo mediterráneo continental, caracterizado por inviernos fríos y veranos cálidos con un fuerte contraste entre el día y la noche. La temperatura media mensual es de 7°C en febrero (el mes más frío) alcanzando los 28°C en agosto.

Las lluvias máximas se dan durante el otoño y la primavera, con una precipitación media anual de 650 mm. La dirección principal de los vientos es noroeste con velocidades medias entre 7 y 11 km h⁻¹.

La topografía del distrito presenta un relieve suave ligeramente inclinado hacia el sur y caracterizado en su conjunto por una morfología de tipo mesa o meseta.

4.1. Contexto Geológico

Regionalmente, el distrito minero está ubicado en la Cobertera Tabular de la Meseta, donde se pueden diferenciar dos grandes conjuntos: el zócalo paleozoico y la cobertera sedimentaria. El zócalo está constituido por rocas metamórficas (filitas con intercalaciones de cuarcitas, predominantemente) y una intrusión granítica (Azcarate, 1977). Encajados en estos materiales paleozoicos, que constituyen el metalotecto litológico, se encuentran los filones ricos en sulfuros como galena (PbS), calcopirita (CuFeS₂) y esfalerita (ZnS) (Azcarate y Argüelles, 1971), en los que se centra la minería subterránea del distrito. La cobertera, por su parte, está compuesta principalmente por sedimentos triásicos con niveles de arenas y arcillas. Sobre esta litología se emplazan materiales del Mioceno, fundamentalmente compuestos por margas con intercalaciones de arenas. Los materiales Cuaternarios se limitan a depósitos de aluviones relacionados con la red fluvial.

4.1.1. Zócalo Paleozoico

El zócalo consta esencialmente de filitas que datan del periodo carbonífero y una importante intrusión granítica. Esta unidad alberga los filones ricos en sulfuros polimetálicos mencionados previamente.

Las filitas presentan intercalaciones areniscosas que provienen de sedimentos marinos pelíticos y clásticos depositados en el carbonífero inferior. Estos materiales fueron intensamente plegados durante la orogenia Hercínica, produciéndose un metamorfismo regional de bajo grado. La composición de las filitas está constituida por cuarzo, clorita, sericita y grafito, aunque también pueden contener en menores cantidades filosilicatos como biotita o moscovita y ciclosilicatos como la turmalina (Azcarate, 1977).

El complejo granítico es posterior al plegamiento de dichos materiales y se encuentra intruido en los mismos. Este macizo se compone de granodioritas, adamellitas y tonalitas en un 45%, 30% y 20% respectivamente. Las primeras, más numerosas, presentan la siguiente composición: 66,4% de SiO₂; 16,7% de Al₂O₃; 3,8% de CaO; 3,4% de FeO; 3,4% de K₂O; 3% de Na₂O; 2,1% de MgO; 1,5% de H₂O (Azcarate, 1977). Asociado al batolito también aparecen diques porfídicos de naturaleza cuarcífera y un metamorfismo que se caracteriza por la presencia de corneanas y pizarras con andalucita.

Encajados, tanto en los materiales del carbonífero como en la intrusión plutónica, se encuentran los filones con valor económico. Estos provienen del relleno de fallas y diaclasas sub-verticales por fluidos hidrotermales con un alto contenido en los siguientes once elementos Pb, Ag, Cu, Co, Ni, Zn, Cd, Mn, Sn, Bi y Ba, mientras que Be, B, Sc, V, Cr, Ga, Ge, Sr, Y, Mo y Yb aparecen en cantidades del orden de mg kg⁻¹. La paragénesis mineral contiene diferentes tipos de sulfuros polimetálicos ricos en Ag, Pb, Cu o Zn como galena, cerusita, anglesita, sulfoantimoniuros de Ag, calcopirita, marcasita y esfalerita, con gangas acompañantes de cuarzo, calcita, clorita y ankerita (Azcarate, 1977).

La estructura del zócalo paleozoico está muy condicionada por los pulsos tectónicos acaecidos en la zona durante la orogenia Hercínica, en la cual se dieron tres procesos tectónicos de diferente grado.

El primero fue el de mayor intensidad y su dirección compresiva principal varió localmente alrededor de N-S y N20°E-S20°O. Este pulso produjo el plegamiento y el metamorfismo regional en los materiales carboníferos. La segunda etapa tectónica fue de menor intensidad y tuvo una dirección NO-SE. El clima de descompresión que se produjo tras esta fase provocó el emplazamiento y consolidación de la intrusión granítica. Después de la consolidación del batolito acaece la última etapa de actividad orogénica, gracias a la cual se generaron nuevos conjuntos de fallas que serían rellenadas posteriormente por procesos hidrotermales, dando lugar a los filones ricos en metales no-ferrosos como Ag, Cu, o Pb. La dirección de este tercer empuje fue N30°E, similar al del primer pulso tectónico (Lillo, 1992).

4.1.2. *Cobertera sedimentaria*

Está integrada mayoritariamente por sedimentos del triásico y mioceno. Estos depósitos son discordantes erosiva y angularmente al zócalo paleozoico (Lillo, 1992).

Una vez terminada la orogenia Hercínica, la región experimentó una emersión conjunta que propició la erosión del zócalo paleozoico y la posterior acumulación de sedimentos aluviales durante el triásico. Los depósitos de esta época se clasifican en tres tramos:

El tramo inferior está en contacto con el basamento y se caracteriza por niveles conglomeráticos o areniscosos con un cemento compuesto por material arcilloso, calcedonia, caolín y óxidos de hierro que le aportan un tono rojizo, no superando los 20 m de espesor.

El tramo intermedio muestra una potencia de 10 a 200 m y está compuesta por facies arcillo-arenosas, compuestas principalmente por lutitas de color rojizo debido a la existencia de óxidos de hierro como la hematites.

El tramo superior se caracteriza, fundamentalmente, por la presencia de dos niveles de arenisca, uno situado en el límite superior con 15 m de espesor y una estratificación cruzada y otro de menor envergadura (5 m) en la base. Entre ambos estratos aparece una capa de argilitas con caolinita, que también pueden contener margocalizas o micritas dolomíticas. En conjunto este tramo no supera los 50 m de potencia (Azcarate, 1977).

Apoyados de forma discordante no angular sobre estos sedimentos se encuentran los depósitos marinos del mioceno, compuestos en su mayoría por margas y margoarcillas de colores gris-amarillentos. Su espesor varía y puede alcanzar incluso los 500 m, aunque lo más común es que ronde los 200 m.

Finalmente, los sedimentos del periodo cuaternario son de origen fluvial y se limitan a las terrazas de los principales ríos de la región. Su extensión lateral y vertical es mucho menor que el de las anteriores unidades.

4.1.3. Disposición de los materiales en la superficie

En el siguiente mapa geológico (Fig 10) se puede apreciar la disposición de los diferentes materiales mencionados anteriormente en el área de estudio.

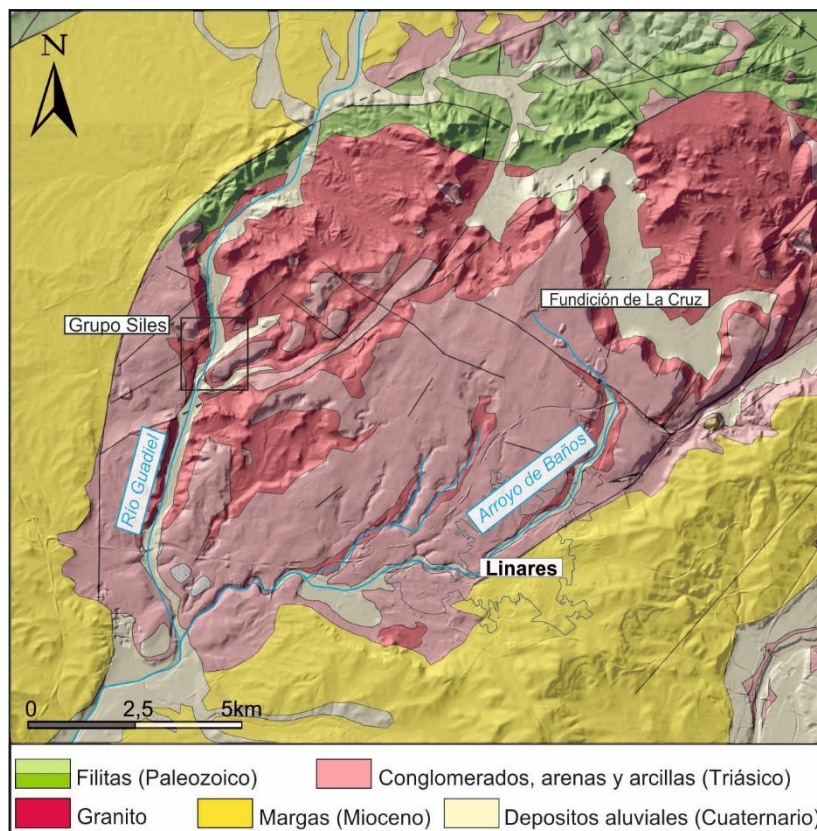


Figura 10. Mapa geológico del área de estudio (modificado de Azcarate, 1977).

La disposición topográfica condicionada por fallas normales conforma una superficie en forma de mesa o meseta, que en la mayor parte del distrito minero está cubierta por las arcillas y arenas del primer y segundo tramo del Triásico, aflorando los materiales graníticos en los extremos N y NO de la región y las margas de Mioceno en la mitad sur. Los filones sub-verticales, por su parte, se encuentran cubiertos en gran parte por la cobertera sedimentaria, por lo que únicamente afloran donde estos materiales han sido desmantelados.

4.2. Contexto Hidrogeológico

La región se encuentra en la mitad alta de la cuenca hidrográfica del río Guadalquivir, donde se localiza el río tributario llamado Guadiel, que nace próximo al poblado del Acebuchar y transcurre durante 12 km por el distrito minero. Se trata de un río de caudal reducido (en torno a 200 L s^{-1}) que recoge, entre otros afluentes, las aguas del Arroyo Baños que con una longitud total de 13 km circula también por el área minera y pasa por la población de Linares.

El principal acuífero del área objeto de estudio está conformado por los materiales detríticos del Mioceno medio – superior (arenas, limos y areniscas calcáreas), que rellenan la fosa tectónica de Bailén, limitado a ambos lados por dos fallas normales. La superficie de afloramientos permeables es de 2,2 km² y tienen un espesor aproximado de 30 m (González Ramón et al., 2002). Los márgenes están abiertos al sur y sureste por la prolongación de estos niveles detríticos miocenos bajo los cauces del Guadalquivir y Guadalimar, así como, bajo Guadiel al suroeste. Al norte, el límite está cerrado a causa del contacto con las formaciones impermeables triásicas que constituyen el sustrato (Rubio, 2002). Las aguas son de facies bicarbonatada cálcica, con contenidos en nitratos generalmente bajos. La conductividad está generalmente comprendida entre 300 y 700 mS cm⁻¹.

Si bien la cuenca del Guadiel recoge las aguas superficiales del distrito minero, parte de las aguas subterráneas van a parar al río Guadalimar situado en el extremo sudeste de la región, tributario del río Guadalquivir. Este hecho se debe a la existencia de una galería de drenaje de 12 km de longitud y profundidad media de 200 m, construida durante la segunda mitad del siglo XX con el objetivo de minimizar el coste del bombeo de las minas, labores que en ocasiones podían alcanzar los 500 m de profundidad (Gutiérrez-Guzmán, 1999).

Tal y como evidencia este hecho, la hidrogeología del distrito presenta una significativa influencia de la actividad minera, no solo por el drenaje que realiza el “socavón general de desagüe”, sino también por la existencia de una intrincada red de galerías y pozos mineros que se encuentran inundadas desde el cierre de la industria a finales del siglo XX.

En otros distritos mineros como el de Río Tinto, en la faja pirítica, es notable la percolación de lixiviados ácidos desde las antiguas balsas de flotación y otros residuos mineros hacia los cauces fluviales del entorno (Olías et al., 2020). Este fenómeno no ha sido observado en los depósitos mineros de Linares, no presentando las aguas, tanto subterráneas como superficiales, pH ácido asociado a la oxidación de los sulfuros metálicos que conforman la mena. Este hecho se asocia fundamentalmente a la presencia de materiales carbonatados que anulan la acidificación de las aguas, presentando incluso un pH alto alcalino, tal y como se ha indicado en el apartado 3.6. Esta circunstancia, si bien disminuye la movilidad de elementos como el Pb o Cu puede favorecer la disolución de otros metal(oid)es como As, Sb, Cd y Tl (Omanović et al., 2015). De esta forma, las condiciones físico-químicas de las aguas tanto superficiales como subterráneas pueden ejercer una importante influencia en la dispersión de los elementos en el área de estudio (Essington, 2015).

4.3. Tipo y usos del suelo

Los suelos del área de estudio están compuestos principalmente por Cambisoles Crómicos (Junta de Andalucía, 2005) conformados por materiales de textura media y fina derivados de las arenas y arcillas del periodo triásico. En los límites norte y este de la mesa de Linares, también se desarrollan Regosoles sobre materiales graníticos donde están incrustadas las vetas ricas en sulfuros metálicos que dieron lugar a la actividad minera y metalúrgica del distrito.

La mayor parte del terreno, un 77%, se destina al uso agrícola, especialmente al cultivo del olivar (56%). Las áreas naturales que componen el 18% de la región están compuestas por matorral y encinar disperso. Las zonas urbanas e industriales representan un 4% del terreno, limitándose prácticamente al casco urbano de Linares y una zona residencial próxima a la fundición de La Cruz. Por último, cabe destacar que se han contabilizado alrededor de 6 km² cuadrados de suelo ocupado por antiguas instalaciones mineras, residuos de mina, mineralúrgicos y metalúrgicos.

4.4. Minería, mineralurgia y metalurgia en la región

4.4.1. Historia

El distrito minero de Linares ha estado ligado a la explotación de los metales desde la edad del bronce. Su origen entronca con la tradición mitológica de los pueblos tartesios que habitaron la costa suroccidental de la península hace 3.000 años. De hecho, la primera reseña escrita se remonta al periodo de la Grecia Clásica, cuando el cronista Estrabón se refiere a las importantes minas argentíferas situadas cerca del enclave ibero de Cástulo (cercano a la actual Linares). Sin embargo, es en el 201 a.C., con la llegada de los romanos, cuando la actividad minera se asienta en la región y se empiezan a explotar los principales yacimientos (Arboledas-Martínez, 2009).

Tras un periodo de decadencia durante la Edad Media, se producirá un aumento exponencial de la minería y la metalurgia durante los siglos XIX y XX. Este vendrá de la mano de inversores franceses, alemanes e ingleses por parte de compañías como la de Lord Salisbury que abrirá las minas de la Victoria y la fundición de La Tortilla durante 1860.

De forma paralela, la implementación de nueva maquinaria propulsada a vapor y la posterior irrupción de la electricidad, los explosivos y el aire comprimido ayudarán a reducir los costes de explotación, aumentando de esta forma el tamaño de las concesiones. Igualmente, las nuevas tecnologías facilitarían una mayor capacidad de bombeo, lo que permitió la extracción del mineral por debajo del freático, alcanzándose la profundidad máxima de 1.045 m en el Pozo San Vicente (Gutiérrez-Guzmán, 1999), el pozo minero más profundo de España.

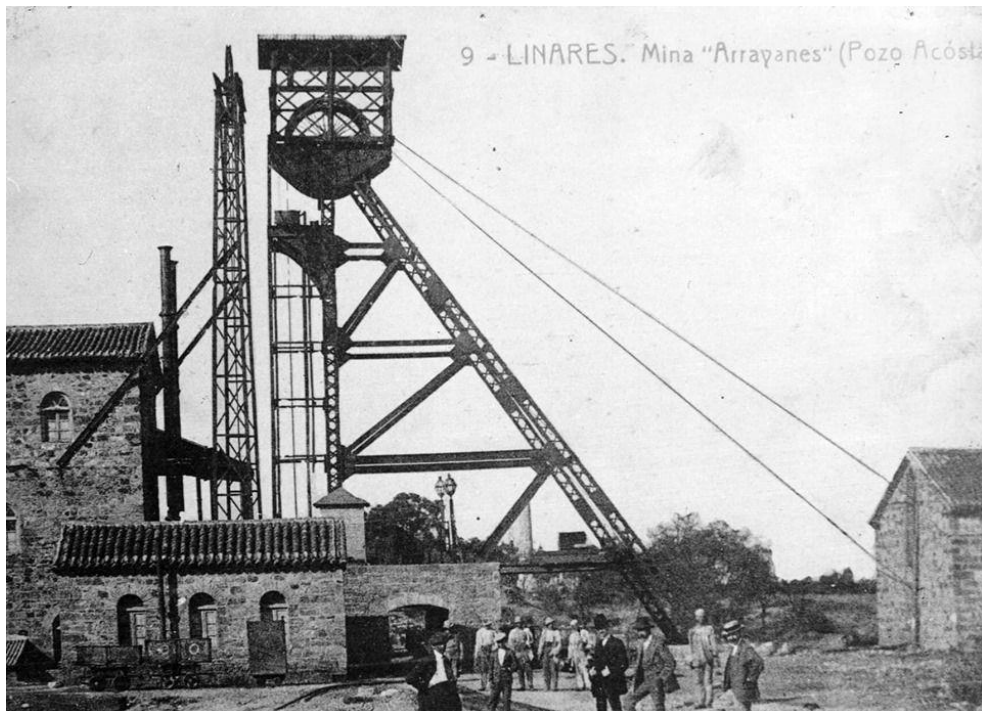


Figura 11. Mina linarense de Arrayanes a principios del siglo XX (Gutiérrez-Guzmán, 1999)

La expansión de la minería fue tal que en 1890 existían 1.011 concesiones donde trabajaban cerca de 10.000 personas (Fig 11). De forma paralela se generó una importante industria metalúrgica, habiéndose contabilizado 42 fundiciones en la región, 22 de las cuales se ubicaban en el municipio de Linares, llegando a ocupar a más de 1300 empleados (Gutiérrez-Guzmán, 1999). Toda esta industria estaba esencialmente dirigida a la obtención de Pb a partir de la galena (PbS), siendo la mayor productora mundial de dicho metal entre 1880 y 1920. En esta época, el distrito minero de Linares llegó a producir un máximo de 144.000 t año⁻¹ de dicho metal. Además del Pb, también se comercializaban Cu, Zn y Ag, hecho que provocó la apertura de una casa de la moneda en Linares a finales del siglo XVIII.

Sin embargo, durante la segunda mitad del siglo XX el sector de la minería Linarense entró en crisis, siendo las razones principales: la bajada del precio del Pb durante las décadas de 1970 y 1980, la marcha de la inversión extranjera (Escudero y Perceval-Verde, 1994), el agotamiento de los filones más rentables y el alto coste de la minería subterránea que, en muchas explotaciones superaban los 500 m de profundidad (Gutiérrez-Guzmán, 1999). En 1950, con la finalidad de mantener vivo el sector, se proyectó “el socavón general de desagüe” ya mencionado para bajar el nivel piezométrico del distrito y, así, reducir los costes de bombeo. No obstante, esta gran infraestructura no tuvo el resultado deseado, ya que al término de su ejecución muchas concesiones ya habían cesado su actividad. El cierre generalizado de las minas ocasionó la falta de materia prima, por lo que muchas fundiciones también cerraron y otras, como la fundición de La Cruz, comenzaron a traer mineral del extranjero o se dedicaron a la obtención de Pb mediante el reciclado de baterías. Pese a todos los esfuerzos por mantener el sector a flote, a principios de la década de 1990 cerraban la mina del Cobre, la fundición de La Cruz y con ellas las últimas instalaciones del distrito.

4.4.2. Técnicas de explotación y procesado

Dado que los recursos minerales explotados en el distrito minero se encuentran en filones sub-verticales de poco grosor, toda la actividad minera de la región tuvo que llevarse a cabo por medio de minería subterránea mediante el método de cámara almacén por realces y galerías paralelas. En total, se estiman que se han excavado 65 km de pozos y 786 km de galerías en los distritos mineros de Linares y La Carolina (Junta de Andalucía, 1986).

El material extraído en las minas se procesaba en las plantas mineralúrgicas o lavaderos situados, en su mayoría, cerca de los pozos maestros de las grandes empresas mineras. En estas fábricas se separaba el mineral rico en Ag, Cu, Pb o Zn de la ganga y el estéril, obteniéndose un concentrado del cual se obtendría el metal mediante fusión. Las técnicas de tratamiento más empleadas para este fin eran la concentración gravimétrica y la flotación (Gutiérrez-Guzmán, 1999).

Los métodos de concentración gravimétrica se basaban en la separación de minerales de alta densidad de las gangas y rocas encajantes con densidad menor, utilizando para ello la fuerza de la gravedad. Los métodos de flotación por su parte buscaban separar las partículas de galena de la ganga, mediante un tratamiento físico-químico que modifica su tensión superficial, lo que permite que la galena se adhiera a las burbujas de aire dentro de un baño, creando una espuma de concentrado mineral que flota y que posteriormente es retirada, mientras que los estériles se hundían en el baño.

Una vez en la fundición, los concentrados de gravimetría y de flotación eran sometidos a un proceso de calcinación con aire a una temperatura superior de 800 ° C, transformando la galena (PbS) en óxido de plomo (PbO), eliminando las impurezas de S, As y Sb por volatilización. En el proceso, se añadía calcita (CaCO₃) para que reaccionara con el sulfato de plomo (PbSO₄) que se pudiera haber formado en el proceso anterior, obteniéndose PbO y CaSO₄. El material resultante se trataba en un alto horno, donde se sometía a un proceso de fusión reductora para obtener el Pb como compuesto metálico, un agregado de Pb-Cu y escorias. En este proceso, se solía usar carbón de coque como agente reductor. Posteriormente, del agregado de Pb-Cu se extraía el Cu y el Pb con un refinado para eliminar las impurezas de Sn, As, Sb y Bi que afectaban desfavorablemente a las propiedades mecánicas del Pb. Estas impurezas se extraían mediante una oxidación selectiva formando: estannato, arseniato, antimonioato y bismutato de Pb (Gutiérrez-Guzmán, 1999; Temple, 1980).

A lo largo de todas estas operaciones y procesos mineros, mineralúrgicos y metalúrgicos se generaban una gran cantidad de residuos, que eran dispuestos en las cercanías de las explotaciones e industrias sin ningún tipo de medida de aislamiento del emplazamiento escogido. De este modo, en el avance de las galerías y pozos, así como en las primeras fases del procesamiento por gravimetría, se formaban desechos de grano grueso que eran acumulados en escombreras. Los residuos de flotación, por su parte, de grano más fino, eran bombeados como pulpas a presas donde decantaban formando depósitos de finos de lavadero. Por último, en las plantas de metalúrgicas se producirían las escorias de fundición que se acumulaban en escoriales. En total se calcula que en el distrito minero de Linares se generaron: 13.900.650 m³ de escombreras, 3.470.000 m³ de finos de lavadero y 1.235.000 m³ de escorias (Martínez, 2002).

4.5. Localización y características de los potenciales focos de contaminación

A partir de la revisión del medio físico, contexto histórico del área de estudio y de los trabajos previos realizados (Martínez, 2002), en la siguiente figura se puede apreciar la localización de algunas de las más importantes instalaciones mineras, fundiciones y residuos de lavadero, como principales focos potenciales de contaminación y que de una u otra forma han sido objeto de estudio en esta tesis. A continuación se describen desde cabecera hasta la conexión con el río Guaditel los principales focos contaminantes.

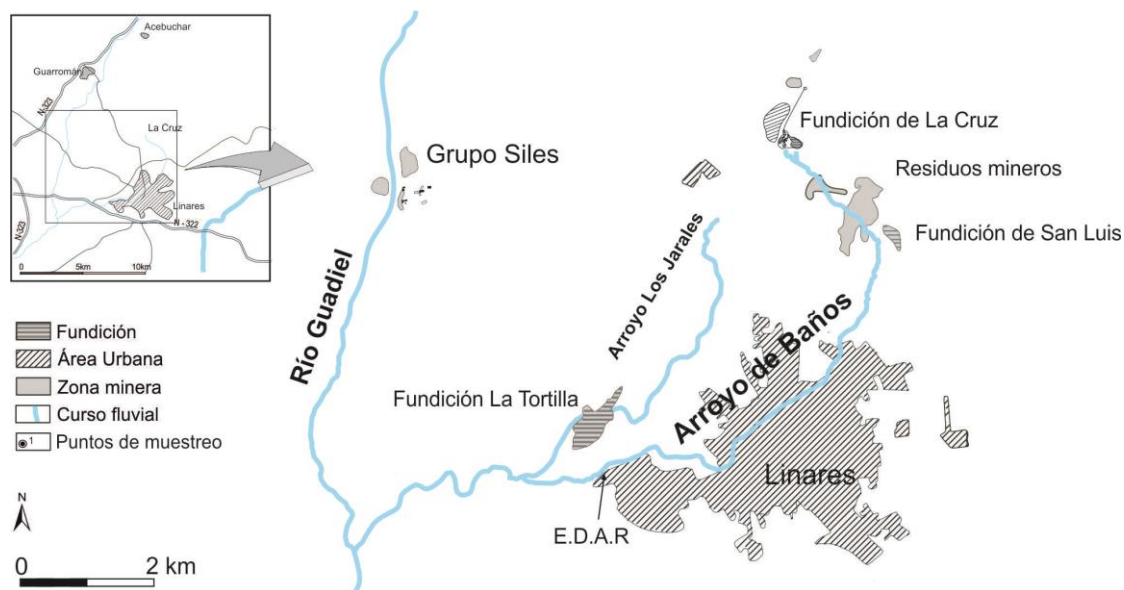


Figura 12. Localización de los potenciales focos de contaminación del distrito minero.

4.5.1. Fundición de La Cruz

Esta planta metalúrgica se sitúa en la cabecera del Arroyo de Baños, a 3 km al norte del casco urbano de Linares (Fig 12). La Cruz fue inaugurada en 1830 y estuvo activa durante ciento sesenta años siendo la última industria del sector en ser clausurada en el año 1993. Esta fundición fue la más grande del distrito, y una de las tres más importantes de España. Ocupaba una superficie de 112.668 m² y era capaz de tratar 65.000 t de mineral al año tras su última ampliación en 1977 (Gutiérrez-Guzmán, 1999). La fábrica producía Pb principalmente, si bien, también tenía otras tres líneas de producción de Cu, Zn y Ag.

Para la emisión de gases, la planta disponía de varias chimeneas dentro de la propia instalación industrial (Fig 13), lo que ocasionaba ambientes de trabajo poco saludables, tanto dentro como en las inmediaciones, con quejas de los propietarios agrícolas del entorno que denunciaban que sus cultivos no prosperaban. Por este motivo, la propiedad terminó adquiriendo los terrenos situados al NE de la fundición, donde se sembró un bosque de pinos y eucaliptos, a la vez que se procedió a la construcción de una nueva chimenea con 100 metros de altura (Fig 13), alejada 1.000 metros hacia N y conectada a la fundición mediante una conducción de humos. El largo recorrido de esta conducción favorecía el depósito de las partículas que eran transportadas en suspensión antes de su emisión a la atmósfera. En las paradas técnicas de la fundición, se

accedía al túnel para extraer todo el polvo depositado que contenía gran cantidad de Pb y otros metales. Al finalizar la actividad en la década de los noventa del siglo pasado, se desmantelaron las instalaciones industriales y se derruyó la conducción de humos. Esta chimenea, la estructura más alta de Andalucía, también se vio afectada por el achatarramiento al desmontarse el tubo metálico suplementario de 50 metros, preservándose únicamente la chimenea originaria de mampostería de 50 metros de altura.



Figura 13. Fotografía aérea de la fundición de La Cruz en 1984
(<http://www.juntadeandalucia.es/institutodeestadisticaycartografia/fototeca>).

Los residuos sólidos producidos durante los procesos de fundición eran almacenados como escoria directamente sobre el suelo en las inmediaciones de la fábrica. Actualmente, se estima que hay 563.340 m³ de escorias¹. Por su parte, los residuos líquidos se contenían en una balsa situada en exterior de la fábrica. Sin embargo, se producían pérdidas por lixiviados que fluían al pie de los escoriales y de la propia instalación industrial, proceso que continúa observándose en la actualidad. Para intentar controlar estos lixiviados, en su día la propiedad compró los terrenos situados al sur de la fábrica, donde se excavaron una serie de balsas dispuestas en cascada para la contención de los mismos. Además, para favorecer la

¹ Las dimensiones de los depósitos de escorias en la fundición de La Cruz se calcularon mediante el sistema información geográfica Arc GIS.

evapotranspiración de los lixiviados, en esta zona se sembró un eucaliptal dada su gran capacidad de absorción de agua y por su buen comportamiento en suelos degradados.

4.5.2. *Fundición de San Luis*

En la margen izquierda del Arroyo de Baños, 2 km aguas abajo de La Cruz, se emplaza la fundición de San Luis (Fig 14), de menor tamaño a la anterior (22.103 m² de superficie), que se mantuvo activa durante un corto periodo de tiempo entre 1890 y 1919. En ella, además del Pb, también se producía Ag alcanzando, en 1896, una producción de 40 t día⁻¹ (Pb) y 3.600 kg año⁻¹ (Ag) (Gutiérrez-Guzmán, 1999). Los residuos de escorias de la fundición han sido retirados y, actualmente, el terreno es de uso agrícola.



Figura 14. Estado actual de la fundición de San Luis (imagen original).

4.5.3. *Residuos mineros de las concesiones Arrayanes y San Miguel*

Desde la cabecera del arroyo hasta la fundición de San Luis hay grandes cantidades de escombreras de mina y balsas de finos de lavadero (Fig 15). Estos desechos proceden de diferentes concesiones mineras, destacando las de Arrayanes y San Miguel que estuvieron activas hasta la década de 1960. Las escombreras están compuestas por materiales heterométricos de naturaleza granítica y las balsas por el material de rechazo generado en el proceso de flotación de la galena (PbS) del lavadero de San Miguel, con un volumen total estimado de 1.400.000 m³.



Figura 15. Presa minera en las concesiones Arrayanes y San Miguel (imagen original).

4.5.4. Casco urbano de Linares

A 11 km del nacimiento del Arroyo de Baños se emplaza la ciudad de Linares que cuenta con una población de 60.290 habitantes (censo de 2014) y una superficie de 4 km² (Fig 12). Las aguas residuales de la ciudad son tratadas en la estación depuradora de aguas residuales (E.D.A.R.) de Linares y vertidas nuevamente al cauce 2 km aguas abajo del centro urbano.

4.5.5. Fundición de La Tortilla

En el arroyo tributario de los Jarales se encuentra la fundición de La Tortilla (Fig 16), que produjo Pb y Ag desde 1875 hasta 1969, año del cierre. Esta fábrica, construida con capital inglés, en su momento de máxima producción (1911) de 23.265 t año⁻¹ de plomo y 8.700 kg año⁻¹ de plata (Gutiérrez-Guzmán, 1999). Al igual que en la fundición de San Luis, las escorias de fundición fueron retiradas en los años posteriores a su cierre.

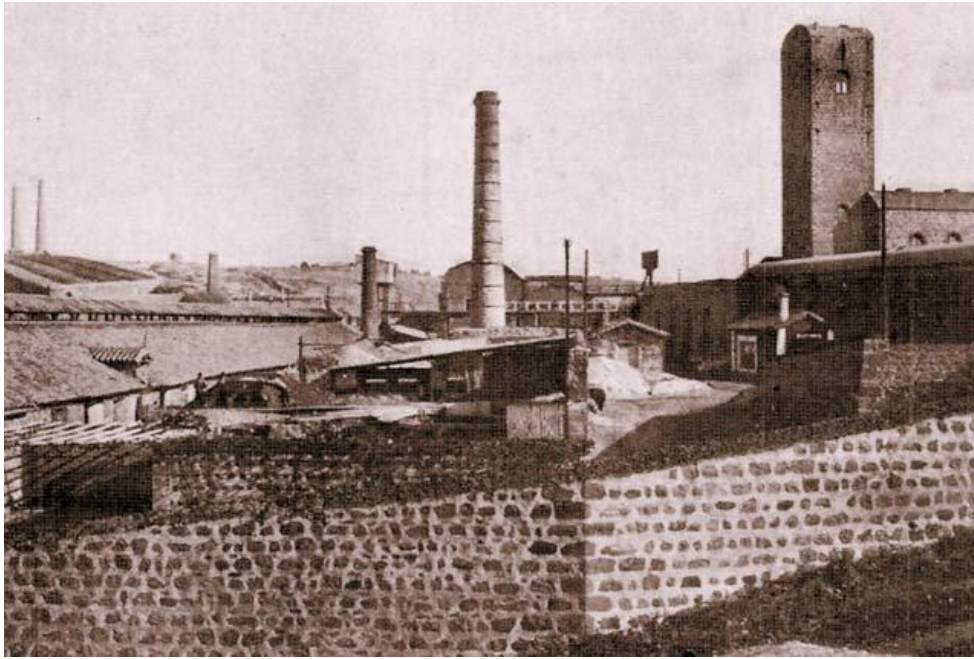


Figura 16. Imagen de la fundición de La Tortilla durante sus años de actividad (Linares) (Gutierrez-Guzmán, 1999).

4.5.6. Presas de finos de lavadero del grupo Siles

Ya en la cuenca de río Guadiel que discurre por el distrito minero, se observan en ambas márgenes depósitos de estériles asociados a un antiguo lavadero de flotación perteneciente a la concesión minera del grupo Siles, perteneciente a la compañía ADARO (1860-1970) (Fig 12).

Destacan dos presas mineras (Fig 17), una de ellas se sitúa en la margen izquierda del río Guadiel, cerca del antiguo pozo minero de ADARO, y fue restaurada en el año 2012. La otra, en cambio, no ha sido objeto de ningún proyecto de acondicionamiento y se encuentra en la margen derecha del mismo río. Ambas estructuras fueron estudiadas en la presente tesis por medio de técnicas de prospección geofísica.

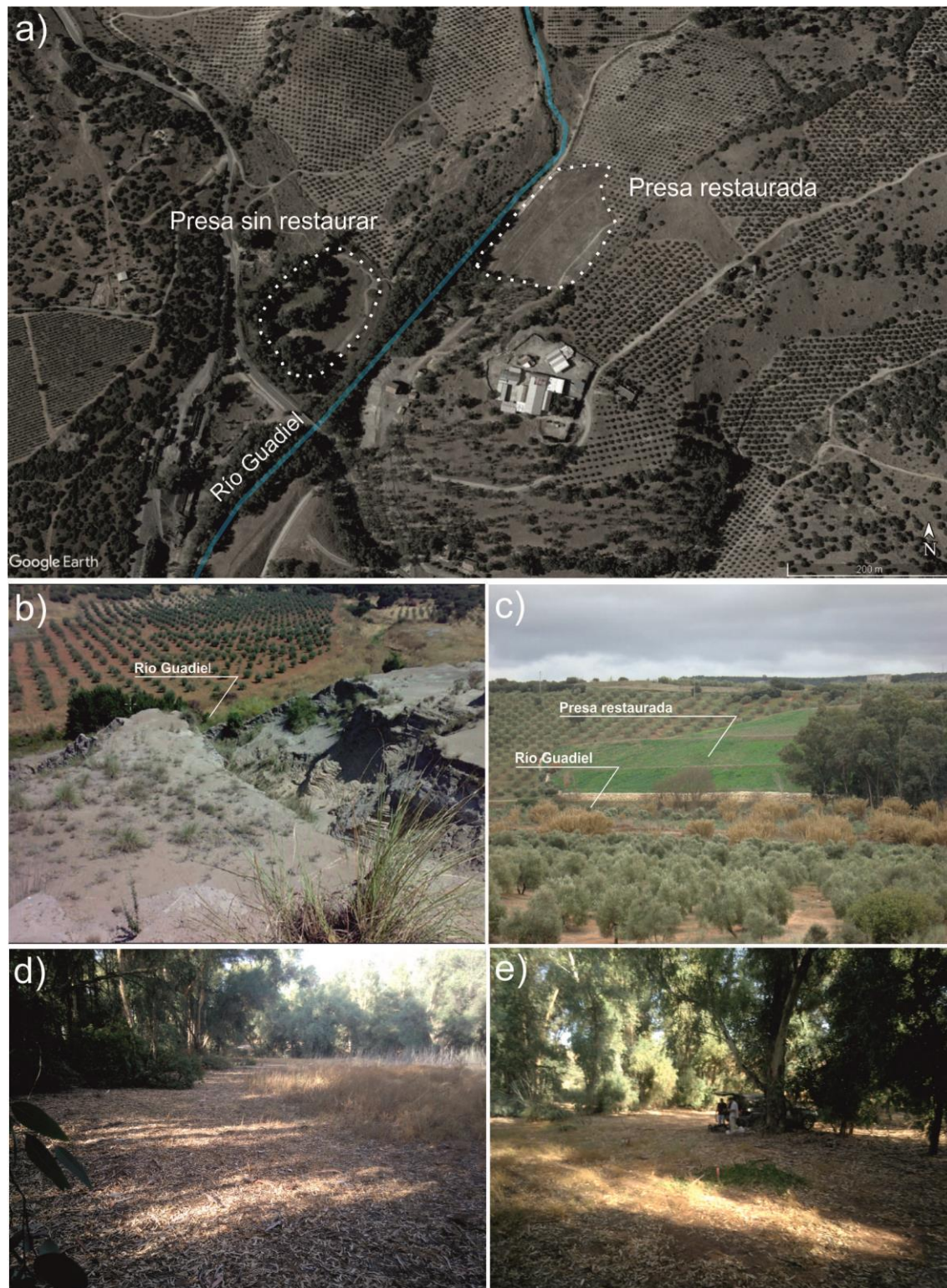


Figura 17. (a) Imagen aérea de las presas mineras del “Grupo Siles”. (b) Presa minera, antes de la restauración. (c) Presa minera restaurada. (d) y (e) interior de la balsa no restaurada (imágenes originales).

La primera de ellas, constituye una presa de recrecimiento en ladera de grandes dimensiones: ofrece una longitud de 160 m, una anchura de 120 m y una altura de unos 35 m, con un volumen estimado de 300.000 m³. En la Fig 17 se observan dos fotos de la misma: la primera (Fig 17b) realizada antes de la restauración, con presencia de grandes cárcavas que mostraban un importante proceso de erosión con el consiguiente

arrastre de lodos hacia el río Guadiel. Este hecho provocaba en ocasiones la colmatación puntual de algún tramo de su cauce, así como afecciones al ecosistema fluvial. En la segunda fotografía (Fig 17c) se observa su estado actual, después de la restauración.

Los trabajos de restauración de la presa constaron del acondicionamiento y estabilización de la estructura mediante un gran movimiento de tierras, la disposición de un pedraplén al pie de la estructura y el encauzado de las aguas de lluvia mediante canaletas interiores y perimetrales. Todo ello evitó que siguieran dándose los procesos de erosión y mejoró el impacto visual del depósito. Dada la elevada pendiente que presentaba la estructura, se optó por realizar dos tipos distintos de sellado: uno para los taludes y otro para las zonas de coronación y bermas (García-Fernández y Gallego, 2009). En los taludes se depositó, de abajo a arriba, una capa “de sellado” constituida por arcillas de 30 cm de espesor, una capa de protección (geotextil) y la capa de “cobertura” de 100 cm de espesor, constituida por tierras compactadas y compost.

La segunda estructura estudiada es una balsa situada en la margen derecha del río Guadiel, a pocos metros de su cauce, dispuesta sobre la llanura de inundación, sin aislamiento previo (Fig 17c y e). El depósito, con una geometría más o menos plana, fue construido a partir de un pequeño dique de materiales sueltos, por recrecimiento centrípeto. Al igual que en la anterior presa, el sistema de vertido de la pulpa era mediante canaleta desde la periferia. Sus dimensiones son sensiblemente menores: longitud de 150 m, anchura de 80 m y altura de unos 2-3 m, con un volumen estimado de unos 30.000 m³. Seguramente debido al a priori menor impacto medio ambiental, así como el escaso riesgo estructural de esta balsa, no se han llevado a cabo trabajos de clausura y restauración en la misma.

5. Materiales y Métodos

5.1 Análisis de los suelos y sedimentos

5.1.1. Campaña de muestreo en sedimentos y suelos

En la presente tesis doctoral se realizaron dos campañas de prospección geoquímica de sedimentos y suelos, una dirigida al análisis de la dispersión de metal(oid)es a lo largo del cauce fluvial Arroyo de Baños (Fig 19) y otra orientada a analizar y comparar los diferentes mecanismos de distribución de elementos traza alrededor de la antigua fundición de La Cruz. Las campañas se realizaron durante la primavera y el verano de 2015.

1ª campaña: recogida de sedimentos en el Arroyo de Baños. Se tomaron 55 muestras dispuestas en 28 emplazamientos seleccionados a lo largo del cauce (Fig 19a) como puntos de interés geoquímico tales como; zonas de sedimentación en meandros, trampas, aguas arriba y aguas abajo de focos potencialmente contaminantes, etc. A fin de poder comparar la movilidad de los metales y semimetales en los diferentes ambientes deposicionales del arroyo, se tomaron muestras tanto en los sedimentos del lecho vivo como en la llanura de inundación, metodología que ha sido empleada en diferentes estudios (Domínguez et al., 2016; Nováková et al., 2015).

2ª campaña: Recogida de suelos alrededor de la fundición de La Cruz. Se tomaron 44 muestras en un área de 2.2 km² alrededor de la planta metalúrgica, las cuales fueron dispuestas según una malla cuadrada con espaciado entre muestras de 250 m (Fig 19b).

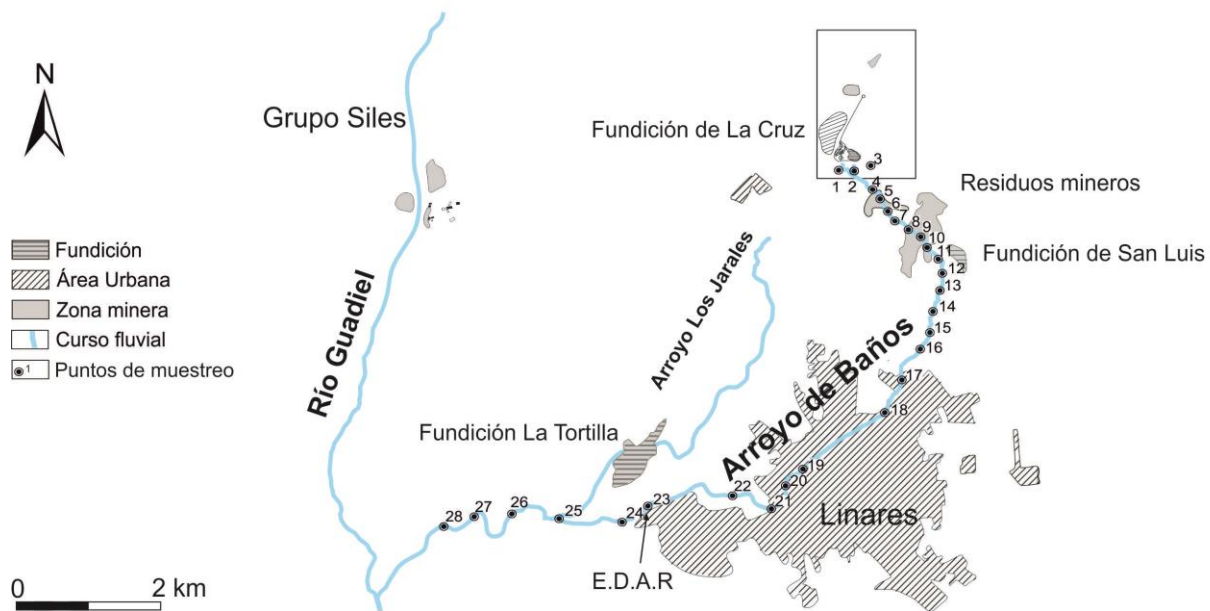


Figura 18. Muestreo alrededor de la fundición de La Cruz con el tornillo tomamuestras “Auger”.

En ambos casos, las muestras fueron tomadas en la capa superficial del terreno (primeros 20 cm) empleando un tornillo tomamuestras “Auger” de cuchillas enfrentadas (Fig 18). Para que éstas fueran lo más representativas posible, cada una de ellas se componía de 5 sub-muestras distribuidas en cruz griega con espaciado de 1 m, generando una muestra final de aproximadamente 1,5 kg. Este procedimiento ha sido

previamente empleado en otras campañas de muestreo llevadas a cabo en el distrito minero de Linares (Martínez et al 2007a, 2007b, 2008a, 2008b).

a)



b)

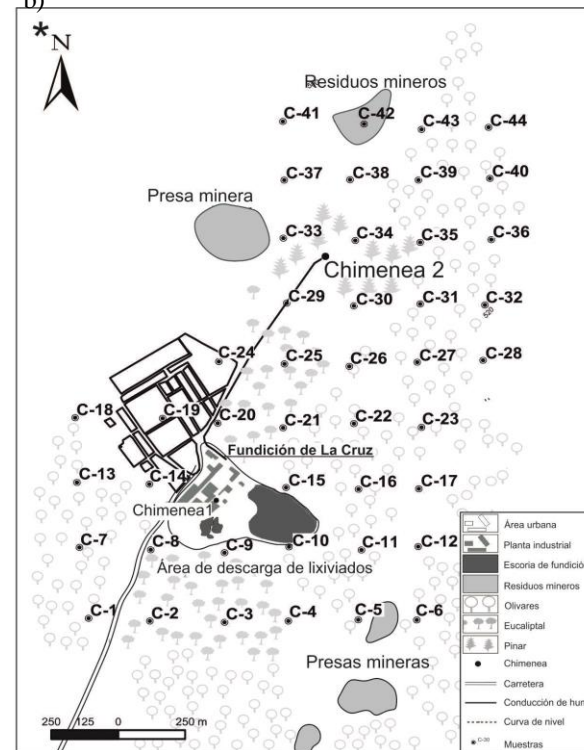


Figura 19. Puntos de muestreo a lo largo del Arroyo de Baños (a) y alrededor de la Fundación de La Cruz (b).

5.1.2. Análisis de las propiedades físico-químicas del terreno

Una vez en el laboratorio, se determinaron la granulometría, el pH, el contenido en carbonatos y la materia orgánica tanto de los suelos como de los sedimentos muestreados. Dichos análisis se realizaron en los laboratorios del departamento de Geología del Campus Científico – Tecnológico de Linares, siguiendo las indicaciones de las correspondientes normas UNE.

Antes de llevar a cabo dichos análisis las muestras fueron secadas al aire con temperaturas inferiores a 40° C durante 48 horas. Posteriormente, fueron homogenizadas y cuarteadas para utilizar fracciones representativas en cada análisis.

A fin de asegurar la calidad de los resultados, todos los análisis contaron con ensayos por duplicado y muestras en blanco, obteniendo en todos los casos un error admisible de acuerdo a la norma UNE en cuestión.

a) Granulometría

Para el análisis granulométrico de las muestras se siguió la normativa UNE 103101:1995. Según dicha reglamentación, se cribaron 400 g de cada muestra con una serie de tamices colocados de mayor a menor tamaño malla (5; 2; 1,25; 0,63; 0,4; 0,16 y 0,08 mm). Una vez terminado el cribado, se pesó el material retenido en cada tamiz. La curva granulométrica resultante indica la distribución por tamaños de la muestra ensayada.

A fin de poder conocer la proporción de las fracciones de limo y arcilla, fue necesario emplear el método Bouyoucos (Gee and Bauder, 1979). Este método consiste en medir la densidad de una suspensión de suelo en agua para distintos tiempos de sedimentación y relacionar dicha medida con la cantidad de partículas decantadas. La técnica se basa en la Ley de Stokes (Stokes, 1851), la cual determina que en una suspensión estable con un volumen conocido de agua las partículas se depositan con una velocidad determinada dependiendo de su tamaño.

En dicho ensayo se mezclaron, 20 g de la fracción de muestra menor de 2 mm con una solución de agua destilada y hexametáfosfato sódico (NaPO_3)₆ al 10 % (producto de la marca PANREAC). Este último compuesto sirve para evitar que se formen agregados de arcilla, lo cual adulteraría el resultado del análisis. La suspensión obtenida se agitó durante 5 minutos para después medir su densidad a diferentes intervalos de tiempo por medio de un densímetro o aerómetro Bouyoucos de la casa PROTON. Finalmente, los valores obtenidos se relacionaron con la cantidad de partículas decantadas y, de esta forma, se pudo obtener el contenido de limo y arcilla en cada muestra.

b) Determinación del pH

En el análisis del pH se realizó según la UNE-ISO 10390:2012. Inicialmente, las muestras fueron tamizadas para descartar la fracción de tamaño superior a 2 mm. A continuación, se tomaron 50 g de cada muestra

para ser introducida en un frasco de vidrio donde se le añadió 5 veces su volumen en agua. La mezcla obtenida se agitó durante 50 min para después ser analizada mediante un pH-metro portátil Hach Lange HQ20 que, previamente, había sido calibrado por medio de soluciones tampón de la casa PANREAC con pH de 4, 7 y 10 (a 20°C).

c) Contenido en carbonatos

Para el análisis del contenido en carbonatos se empleó el método del calcímetro de Bernard contemplado en la UNE 103200:1993. El procedimiento se fundamenta en la descomposición de los carbonatos por acción del ácido clorhídrico (HCl) y la subsiguiente emisión de anhídrido carbónico gaseoso (CO₂).

Antes de comenzar el análisis, las muestras fueron tamizadas (<2 mm) y pulverizadas. Paralelamente, el calcímetro de Bernard fue rellenado de una solución saturada de CO₂ y conectado a un matraz Erlenmeyer de boca esmerilada. En dicho recipiente se añadieron de 0,2 a 1 g de muestra y un vial con HCl (37%, producto PANREAC). Al reaccionar ambos compuestos se genera gas de CO₂, cuya presión elevó la columna de solución saturada en el calcímetro. Posteriormente, se realizó el mismo análisis con una muestra tipo de carbonato cálcico puro. Al comparar la elevación de la columna producida por el carbonato cálcico puro y la muestra, se puede calcular el porcentaje de carbonato presente en esta última.

d) Determinación de materia orgánica en suelos

El contenido de materia orgánica en las muestras analizadas se calculó mediante su reacción con el permanganato potásico (KMnO₄). Es decir, se determinó el porcentaje de materia orgánica a partir de la cantidad de solución de permanganato 0,1 N empleada para su oxidación completa siguiendo la norma UNE 103204:1993.

Para este análisis se emplearon 0,25 g de muestra que previamente fue secada, tamizada a 2 mm y pulverizada mediante mortero. A continuación, en un matraz de vidrio se le añadieron 25 ml de ácido sulfúrico (H₂SO₄, 95-98%) al 9% y 1,5 ml de ácido nítrico (HNO₃, 53%) a la muestra, mientras ésta era calentada hasta el punto de ebullición. Posteriormente, se agregaron 125 ml de agua destilada. Después, todavía en ebullición, se le añadió gradualmente una solución de permanganato 0,1 N hasta obtener una coloración púrpura o violeta estable. A la nueva solución se le agregó ácido oxálico (C₂H₂O₄) 0,1 N, de acuerdo con especificado en la norma, decolorándola por completo. Una vez enfriada la solución a 70 °C, se volvería a añadir de forma gradual permanganato potásico 0,1 N hasta conseguir nuevamente una coloración estable. Finalmente, a partir de la cantidad de permanganato potásico agregado en esta última parte y la cantidad de muestra empleada, se obtuvo su factor de normalidad y el porcentaje de materia orgánica. Todos los productos empleados en este análisis fueron suministrados por la casa PANREAC.

e) Análisis del contenido total en metal(loid)es

Primeramente, se realizó un tratamiento de las muestras, a fin de adecuarlas para su análisis posterior. Estas fueron cribadas utilizando tamices de PVC con una luz de 2 mm y molidas con mortero de ágata, en ambos casos para evitar su contaminación. Posteriormente, las muestras fueron sometidas a una digestión

multi-ácida asistida por microondas, siendo este uno de los métodos más empleados para la extracción total de metales en muestras sólidas (Shi et al., 2008; Sundararajan et al., 2017; Varol and Şen, 2012).

Para realizar dicha digestión, las muestras fueron depositadas en un reactor de teflón con una mezcla de 5 ml de HNO₃, 10 ml de HClO₄ y 10 ml de HF, siendo calentadas a gran presión por medio de microondas. El residuo seco obtenido tras este primer proceso se disolvió en 5 ml de HCl y se diluyó con agua desionizada (Milli-Q 18,2 MΩ cm, Millipore Inc.) hasta 100 ml. A lo largo de todo el proceso, se usaron ácidos ultrapuros a un grado reactivo de concentración total (productos de la compañía Merck, Darmstadt, Alemania).

Las soluciones obtenidas se analizaron por medio de la espectrometría de masas por plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS). Esta técnica se fundamenta en el acoplamiento de una fuente de ionización a presión atmosférica (el plasma de acoplamiento inductivo) a un equipo capaz de separar y detectar dichos iones (el espectrómetro de masas). Se trata de un equipo altamente preciso con la capacidad de detectar casi todos los elementos presentes en la tabla periódica que tengan un potencial de ionización menor que el argón (Soltanpour et al., 1996). En este caso, gracias al ICP-MS se obtuvieron las concentraciones totales de Ag, Al, As, Ba, Bi, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, La, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, P, Pb, Sb, Sc, Sn, Sr, Ti, Th, Tl, V, W, Y, Zn y Zr.

Tanto la digestión como la posterior determinación por ICP-MS se llevaron a cabo en las instalaciones de Acme Analytical Laboratories Ltd (una empresa con acreditación ISO 9002) en Vancouver (Canadá).

Como medida de control de calidad, se analizaron muestras por duplicado, mientras que la precisión del estudio se evaluó utilizando muestras en blanco y estándares certificados de alta pureza. La validez del método analítico se estimó calculando el error sistemático relativo entre los valores obtenidos y los esperados de los materiales estándar: STD OREAS25A-4A y STD OREAS45E. En este sentido los elementos mostraron desviaciones aceptables, por debajo del 15%.

En 20 de las 56 muestras tomadas en el Arroyo de Baños y en 9 de las 44 procedentes de los alrededores de la fundición, la concentración de Pb supera el umbral de detección máximo permitido por este método analítico (10.000 mg kg⁻¹). En estos casos, se empleó un analizador portátil de fluorescencia de rayos X (Niton XLT 792) siguiendo el método 6200 (US EPA 1998), que permite realizar un análisis rápido y de precisión en un alto rango de concentraciones. Este método ha sido ampliamente utilizado y aprobado en diferentes estudios (Kilbride et al., 2006; Peinado et al., 2010).

5.1.3. Tratamiento estadístico

Los datos recabados tanto en los sedimentos del Arroyo de Baños, como en los suelos alrededor de la Fundición de La Cruz, fueron tratados por medio de técnicas de análisis univariante y multivariante, a fin de deducir interrelaciones y agrupaciones entre las diferentes variables, comparar conjuntos de datos y resumir la información, facilitando de este modo su interpretación. Para esta tarea se utilizó el software

IBM SPSS 19.0 en su versión para Windows por su capacidad para trabajar con grandes bases de datos y su diseño intuitivo.

a) Sedimentos del Arroyo de Baños

Una vez obtenidos los resultados analíticos de los sedimentos en el lecho vivo y la llanura de inundación, se calcularon los valores de media, mediana, rango, varianza y desviación estándar, para todos los elementos cuantificados. Además, se llevó a cabo una caracterización adicional de los resultados por medio de los coeficientes de Curtosis y Asimetría para probar la distribución normal de los valores de cada elemento traza. Asimismo, los elementos característicos de la paragénesis mineral en el distrito (Martínez et al., 2007a), asociados actividad minera y metalúrgica, fueron representados en histogramas, curvas de normalidad y gráficos de caja y bigotes.

Para poder explicar todas las variables observadas a partir del análisis del contenido total de metal(oid)es, por medio de una serie menor de variables latentes, se realizó un análisis factorial. De esta forma se podrían representar las correlaciones o covarianzas existentes entre los elementos traza mediante un número reducido de variables denominadas “factores”. El método empleado para extraer dichos factores fue el de máxima verosimilitud, técnica que asume la normalidad en los datos para definir una distancia entre la covarianza observada y los valores predichos por el modelo del análisis factorial, obteniendo a partir de dicha estimación el peso de cada factor. Para la aplicación de esta herramienta fue necesaria la normalización de las variables por medio de la transformación logarítmica. A fin de facilitar la interpretación de los datos se aplicó la rotación ortogonal "Varimax" con criterio de Káiser, que dio como resultado pesos factoriales muy altos o muy bajos, excluyendo los valores intermedios (Lee et al., 2006). Esta técnica de análisis multivariante ha sido ampliamente utilizada en geoquímica aplicada para identificar fuentes de contaminación y para diferenciar entre componentes naturales y antrópicos (Facchinelli et al., 2001; Liénard et al., 2014; Šajin et al., 2013).

b) Suelos alrededor de la fundición de La Cruz

En esta ocasión, además de calcularse diversos parámetros estadísticos univariantes como la media, mediana, máxima, mínimo, desviación estándar... se dedujo el factor de enriquecimiento (EF) a fin de valorar el grado de influencia antrópica en cada metal(oid)e, tal como ya se ha hecho en otras regiones con problemas equivalentes (Chester et al., 1999; Kartal et al., 2006; Lu et al., 2009; Yongming et al., 2006).

El cálculo de EF se llevó a cabo por medio de la fórmula sugerida por Loska et al (2004) (1), que compara las concentraciones totales obtenidas (C_x) del metal(oid)e seleccionado, con un elemento de referencia, sin afección antrópica, como el Sc (Quevauviller et al., 1989; Reimann and Caritat, 2000; Schiff and Weisberg, 1999) y el fondo geoquímico local (Martínez et al., 2007a), definido con los valores de fondo para los suelos derivados de los depósitos sedimentarios del periodo triásico (apartado 4.3). En los casos del Bi y el Tl, se desconocía el background local, por lo que se emplearon las concentraciones medias para suelos genéricos: 0.2 mg kg^{-1} en el caso de Bi (Bowen, 1979) y 0.29 mg kg^{-1} en el Tl (Tremel et al., 1997).

$$EF = \frac{(Cx/Sc)_{muestra}}{(Cx/Sc)_{fondo\ geoquímico}} \quad (1)$$

Los resultados obtenidos se valoraron de acuerdo a la escala propuesta por Sutherland en 2000 que consta de cinco categorías: EF <2, sin enriquecimiento o enriquecimiento mínimo, EF 2 – 5, enriquecimiento moderado, EF 5 – 20, enriquecimiento significativo, EF 20 – 40 enriquecimiento muy alto y EF >40 enriquecimiento extremadamente alto.

Si bien en el análisis multivariante de los sedimentos del cauce fluvial se empleó un análisis factorial con el criterio de máxima verosimilitud, en este estudio se realizó un análisis de componentes principales (PCA). El cambio de método en esta ocasión se debió a que el PCA permitía hacer una mejor diferenciación entre los metales y semimetales con alto factor de enriquecimiento en los alrededores de la fundición, lo que aportaba más información sobre los mecanismos de distribución de dichos elementos.

La utilización del PCA permitió explicar las relaciones entre las variables originales a través de un menor número de variables complejas, conocidas como "Componentes Principales" (PC). Para garantizar que todas las variables contribuyeran por igual al análisis, los datos fueron estandarizados (Mil-Homens et al., 2013). Del mismo modo que en el apartado 5.4.1, se utilizó el método Varimax para la rotación ortogonal de los componentes y, de acuerdo con los criterios de Káiser, se conservaron los autovalores por encima de 1. Además, se calculó la contribución de cada PC para cada punto de muestreo (PC scores), identificando así el área de influencia de cada componente.

Finalmente, para la realización de los mapas de reparto de los metal(oid)es analizados se empleó el método de interpolación Kriging Ordinario (Menezes et al., 2016; Odeh et al., 1995; Zimmerman et al., 1999), que se basa en un modelo de variograma para estimar los contenidos no conocidos. Asimismo, se empleó la técnica de la validación cruzada para evaluar la idoneidad del método. Esta técnica consiste en remover uno por uno los puntos conocidos y recalcularlos por medio del Kriging para, después, comparar los resultados. Las variables con una asimetría superior a 1 fueron transformadas logarítmicamente para mantener la normalidad de los datos y así, disminuir el error.

5.2 Análisis del medio hidrogeológico

5.2.1 Campaña hidrogeológica

La campaña de muestreo tuvo lugar a lo largo de la primavera de 2016, en ella se tomaron muestras de agua superficial y subterránea alrededor de las presas mineras pertenecientes a la concesión “Grupo Siles” para analizar su contenido en elementos mayoritarios, minoritarios y traza (Fig 20).

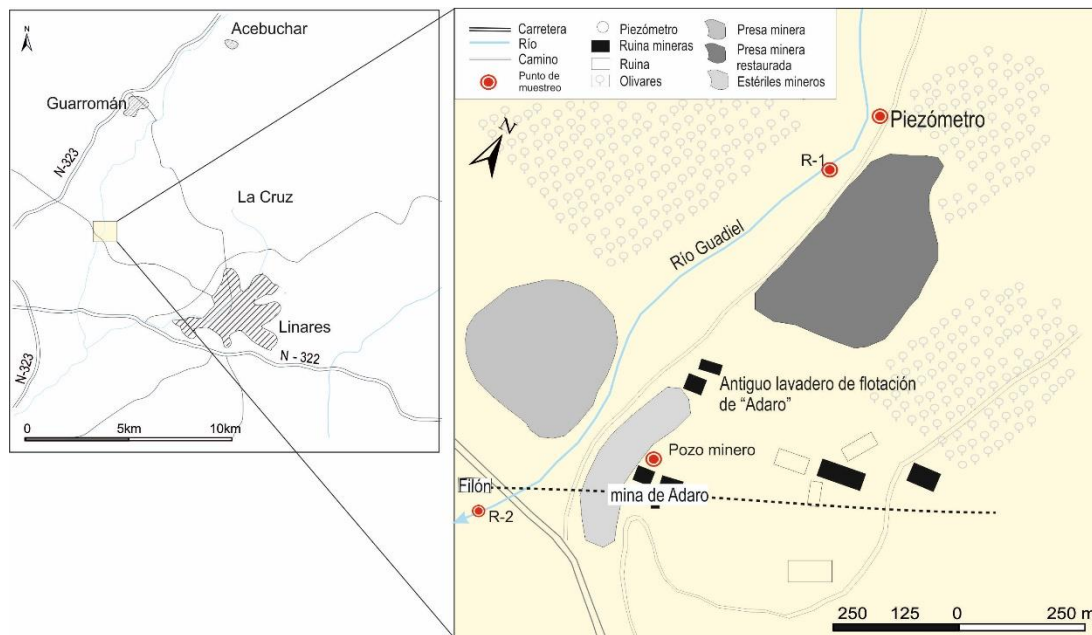


Figura 20. Puntos de muestreo para el análisis de las aguas superficiales y subterráneas.

En dicha campaña se tomaron dos muestras de agua superficial en el río Guadiel: una al pie de la presa minera restaurada (R-1) (Fig 20 y 21) y otra, aguas abajo de la balsa no restaurada (R-2) (Fig 20 y Fig 21). También se analizaron las aguas de la mina en uno de los pozos inundados de Adaro (mina de Adaro en la Fig 20) y un piezómetro colocado entre la presa restaurada y el cauce del río Guadiel (piezómetro en la Fig 20).

El estudio además contó con un registro de campañas cuatrimestrales realizadas en el punto R1 (Fig 21) entre los años 2004 y 2014 que han servido para conocer la calidad de las aguas superficiales antes y después de la restauración de la presa minera en 2012.



Figura 21. Río Guadiel en el punto de muestreo R1 (imagen original).

En todos los casos, se determinaron la temperatura, la conductividad eléctrica (EC), el pH y el contenido de oxígeno disuelto in situ. El pH, la temperatura y el oxígeno disuelto se midieron usando un medidor de pH portátil Hach Lange HQ20. Para determinar la EC, se utilizó un medidor de conductividad portátil WTW LF92 con compensación de temperatura automática.

También, se tomaron tres muestras para su posterior análisis en laboratorio: una destinada al análisis de elementos mayoritarios y minoritarios por Cromatografía Iónica, otra para el análisis del contenido en carbonato con titrador, y una última para el análisis del contenido en elementos traza por medio de ICP-MS. Todas ellas se mantuvieron refrigeradas hasta su análisis. En el caso de los elementos traza, las muestras fueron filtradas a 0,45 μm y conservadas con ácido nítrico (53%, PANREAC) en un pH de $<2,5$ a fin de evitar la decantación de metales y semimetales.



Figura 22. Río Guadiel en el punto R2 (imagen original).

5.2.2 *Análisis hidroquímico*

Las determinaciones analíticas se realizaron en los laboratorios del Centro de Instrumentación Científica-Técnica de la Universidad de Jaén. Para el análisis de los elementos mayoritarios y minoritarios, a excepción de los carbonatos, se empleó la Cromatografía Iónica (Compact IC Flex, Metrohm). Esta técnica, se sustenta en el uso de resinas de intercambio iónico dispuestas en columna. Cuando los iones atraviesan estas sustancias interactúan con ellas, sufriendo una retención que es diferente en cada caso. Ello provoca que los iones de la muestra se separen. Posteriormente, la muestra pasa a través de un detector, en este caso, un medidor de conductividad, donde se registra la señal obtenida respecto al tiempo de retención. Con ello se consigue obtener unos cromatogramas donde la posición de los máximos revela el ion presente y su área indica la proporción del mismo en la muestra (Skoog et al., 2017).

Sin embargo, el análisis de contenido en iones de bicarbonato y carbonato con este equipo es impreciso, ya que el eluyente que emplea está compuesto por carbonato sódico (Na_2CO_3) y bicarbonato sódico (NaHCO_3). Por esta razón, se utilizó el titrador del bicarbonato 848 Titrino Plus Metrohm para analizar el contenido en carbonato. La técnica se fundamenta en el hecho de que la alcalinidad de aguas superficiales viene mayormente definida por el contenido de carbonatos y bicarbonatos, lo que permite que ésta propiedad pueda emplearse para calcular su concentración. La alcalinidad se calcula por titulación con una solución estándar de HCl 0,1 N (preparada a partir de HCl 37% PANREAC) a los puntos sucesivos de equivalencia del bicarbonato y el ácido carbónico ($\text{pH} = 4,3$) (Anderson and Yang, 1992). Finalmente, para la determinación de los elementos traza se empleó el espectrómetro de masas (ICP-MS Agilent 7500a), que posibilita el análisis químico cualitativo y cuantitativo de la práctica totalidad de elementos de la tabla periódica en concentraciones que pueden alcanzar los ppt en soluciones acuosas. Como medida de control de calidad, se utilizaron estándares certificados de alta pureza y blancos de referencia para verificar el funcionamiento correcto del equipo, y además se realizaron determinaciones por duplicado.

5.3 Campaña de prospección geofísica

A fin de analizar y estudiar las presas mineras y su impacto en el medio se emplearon las técnicas de la Tomografía Eléctrica y del Georrádar. Dos herramientas de prospección geofísica que, si bien tienen un uso extendido en diferentes campos de la geología aplicada, su implantación en el ámbito del análisis de estructuras y depósitos mineros sigue suscitando nuevas investigaciones.

5.3.1 Tomografía Eléctrica

Actualmente la Tomografía Eléctrica constituye una de las técnicas no destructivas más útiles para la caracterización de discontinuidades y flujos subterráneos en el subsuelo (French et al., 2002; Sudha et al., 2009; Zarroca et al., 2015).

En su variante más básica, esta herramienta requiere de cuatro electrodos colocados a lo largo de una línea. Dos de estos electrodos se hallan conectados a un miliamperímetro y transmiten corriente continua al subsuelo, generando un campo eléctrico. Los otros dos electrodos restantes, se encuentran conectados a un milivoltímetro por el cual se mide la diferencia de potencial eléctrico entre ambos puntos. Conocida la intensidad y el voltaje, se calcula la resistividad del terreno en el punto medio del dispositivo, a una profundidad determinada en función de la distancia entre los diferentes electrodos.

De esta forma, la Tomografía Eléctrica se define como un método multielectrónico, fundamentada en la modelización 2-D de la resistividad del subsuelo por medio de técnicas numéricas que tienen en cuenta la disposición de los electrodos en el terreno. En este sentido, existen diferentes configuraciones electrónicas, siendo las más utilizadas Wenner, dipolo-dipolo, Wenner-Schlumberger, polo-polo y polo-dipolo. La elección de uno u otro método vendrá condicionado por las características del subsuelo y el equipo empleado, así como la disposición en el subsuelo de la estructura a analizar. En este sentido será importante tener en cuenta la sensibilidad que tiene cada uno a los cambios verticales y horizontales de resistividad, la profundidad que se quiere alcanzar en la investigación y la potencia de la señal del equipo.

En este estudio, la configuración de análisis empleada fue Wenner-Schlumberger, muy común en las campañas de prospección geoelectrónica, por su buen comportamiento y estabilidad ante cambios de resistividades tanto verticales como horizontales. Por esta razón, es muy válida para el estudio de estratos horizontales que son susceptibles de tener cambios laterales de facies y/o estructuras perpendiculares, como es el caso. El equipo de tomografía eléctrica que se empleó fue el modelo RESECS de la marca Deutsche Montan Technologie (DMT). Se trata de un equipo multielectrónico con ordenador integrado, capaz de gestionar hasta 960 electrodos.

La interpretación de los perfiles de tomografía eléctrica se basó en el tratamiento de las resistividades aparentes con el programa RES2DINV. Esta es una herramienta digital específica para el análisis de la resistividad y la polarización inducida. Se basa en el método de cálculo de mínimos cuadrados con suavizado forzado, modificado con la técnica de optimización Cuasi-Newton. La herramienta de inversión crea un modelo del terreno por medio de prismas rectangulares y establece los niveles de resistividad para

cada uno de ellos. De esta forma minimiza la discrepancia entre los valores de resistividad aparente observados en campo y los calculados (Heights and Loke, 1999; Dahlin et al., 2014).

En la presente tesis, la campaña de tomografía eléctrica estuvo dirigida al análisis de las presas mineras de la concesión “Grupo Siles” situadas a ambas márgenes del río Guadiel. Se estudiaron tanto la presa restaurada de gran tamaño en la margen izquierda como la balsa no restaurada de menor dimensión en la margen derecha, trabajos realizados durante la primavera de 2016 (Fig 23).

En los perfiles planteados se emplearon 64 electrodos, con una separación interelectródica condicionada por el grado de resolución y la profundidad que se pretendía alcanzar. En la presa restaurada se ejecutaron con un espaciado entre electrodos de 5 m, con lo que se esperaba alcanzar los 55 m de profundidad, mientras que en la no restaurada el espaciado fue de 3 m, alcanzándose 35 metros de profundidad.

En total, se realizaron 4 perfiles de tomografía eléctrica. Dos de ellos se llevaron a cabo en la presa restaurada (P-1 y P-2 en Fig 23), con una longitud de 320 m cada uno, y otros dos en la balsa sin restaurar (P-3 y P-4 en Fig 23), de 192 m por perfil. En cada estructura los perfiles se situaron en cruz con las direcciones SW-NE y SE-NW.

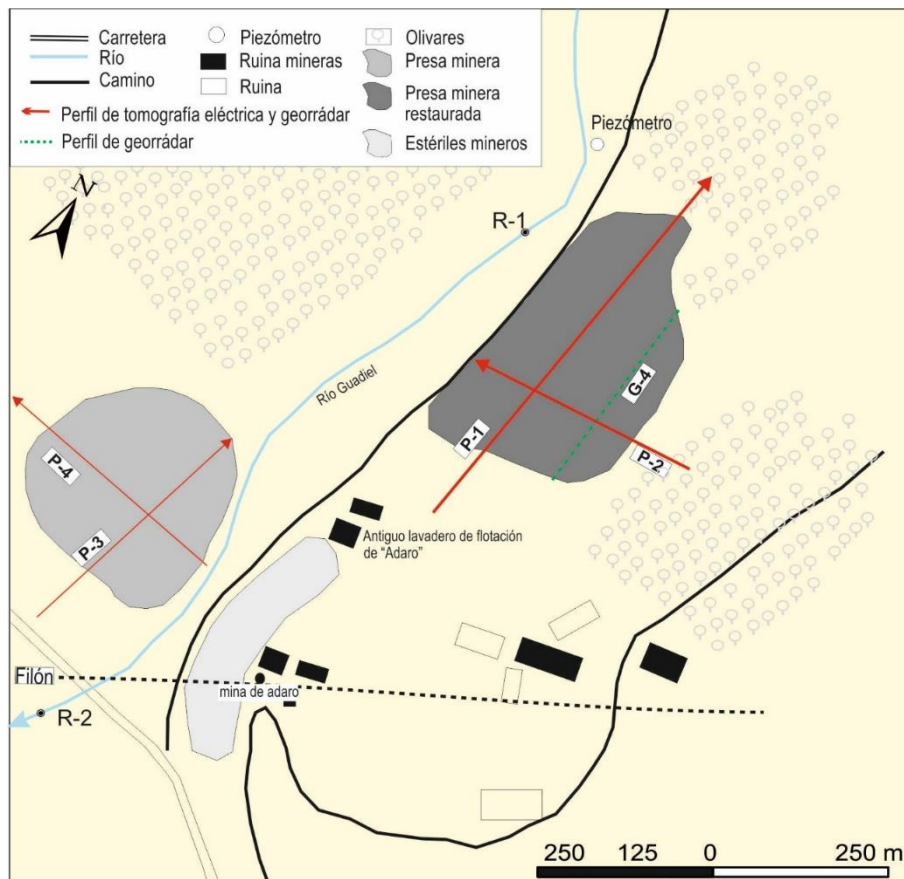


Figura 23. Localización de los diferentes perfiles de tomografía.

5.3.2 Georrádar

El georrádar es una técnica muy extendida por su capacidad de obtener perfiles del terreno con gran resolución en poco tiempo, siendo una de las herramientas de prospección más versátiles y funcionales en la actualidad (Benedetto et al., 2012, Benedetto et al., 2015).

En la presente tesis se empleó un equipo RAMAC/GPR modelo Pro-Ex de la casa MALA GEOSCIENCE compuesto por los siguientes elementos:

- ✓ Una antena compuesta por dos secciones, una que emite la señal y otra que la recibe, para una frecuencia determinada.
- ✓ Una unidad de control, encargada de coordinar la emisión y la recepción de las señales.
- ✓ El odómetro, necesario para medir la distancia recorrida por el georrádar. Esta información la recoge la unidad de control y, en base a la razón de muestreo programada por el operador, se ordena a la antena que emita la señal de radio con la cadencia adecuada.
- ✓ Una pantalla de visualización, que permite programar el equipo y controlar en tiempo real las características de la señal.

Para su funcionamiento el georrádar irradia la superficie de estudio con ondas de una determinada frecuencia. Las ondas se reflejan en discontinuidades del terreno y retornan a la superficie, donde son detectadas por la antena receptora y almacenadas por la unidad de control. Esta medida requiere muy poco tiempo (nanosegundos) y por lo tanto son prácticamente instantáneas.

Las características de los radargramas dependen de las singularidades de la zona de estudio y de los objetivos del mismo. Para estudios profundos se emplean ventanas de registro grandes para que las reflexiones de las capas más profundas alcancen la superficie (20 nanosegundos equivalen aproximadamente a un metro de profundidad). Se adquieren lecturas cada pocos centímetros (1, 2, 5...) en función del tamaño de los objetivos que se desean representar y de la velocidad de desplazamiento de la antena.

En el presente estudio se emplearon tres tipos de antena con diferentes frecuencias a fin de alcanzar distintas profundidades, con mayor o menor resolución. Una antena no apantallada de 30 MHz, modelo MALA Rough Terrain Antenna (RTA) y antenas apantalladas de 100 y 250 MHz.

El programa utilizado para la adquisición de datos fue el Ground Vision (<http://www.ingeadav.fcen.uba.ar/Curso/prospeccion%20geofisica/Martingarcia/Georradar/GroundVision%20Manual.pdf>). Este software permite al usuario elegir la configuración de los parámetros de medición para cada registro; es decir, se puede seleccionar la frecuencia de muestreo de la antena, la ventana de

tiempo de grabación, el número de muestras por traza o el tiempo cero para el registro desde la unidad de control del propio equipo.

Una vez obtenidos los resultados en campo, estos deben ser procesados a fin de poder afinar en la interpretación de los mismos y obtener la mayor información que pueden aportar. Los principales objetivos del procesado son:

- ✓ Aumentar la relación señal/ruido (apilamiento, filtrado de banda, promediado, etc.).
- ✓ Eliminar la señal inducida por el sistema de adquisición (eliminación de la señal de fondo, corrección estática, etc.).
- ✓ Efectos geométricos debidos a la adquisición de datos (por ejemplo, migración).

A tal fin existen una serie de filtros con base matemática que empleados de forma correcta sirven para obtener los objetivos marcados, a la vez que pueden actuar en los dos ejes del perfil (tiempo y distancia). Los filtros que actúan en el eje de tiempo se denominan 1D, mientras que los que actúan en la distancia se denominan 2D.

Para el procesado de los datos de campo obtenidos en el presente estudio se empleó el software Reflexw (Sandmeier, 2012), aplicándose los siguientes filtros a la señal original:

- ✓ Edición geométrica: se introdujeron las dimensiones de cada una de las trazas registradas en base a la información recopilada durante la campaña.
- ✓ DC-Shift: los datos de una antena de georrádar son voltajes que representan una de las tres componentes del campo eléctrico. Suele ocurrir que, junto a los voltajes inducidos por la antena emisora en el terreno, haya otro voltaje de fondo que desplaza el nivel cero. Para subsanar este efecto se aplicó un filtro llamado DC-shift, que mueve toda la traza a su posición de referencia correcta. Esta técnica deduce el promedio de la traza (o una parte de ella), para posteriormente restar ese valor a la traza en bruto.
- ✓ Dewow: los datos en bruto de las antenas de georrádar muestran una componente de baja frecuencia (wow) a causa de fenómenos inductivos propios de la electrónica interna de la antena. Dicha componente se eliminó mediante este filtro promedio que actúa en la dirección del eje de tiempo. Este filtro excluyó también cualquier voltaje estático presente en los datos del radargrama final.
- ✓ Corrección de tiempo cero: el momento en el que la onda alcanza la superficie del terreno. En el caso de las antenas de contacto utilizadas en la tesis, la reflexión con la superficie aire-terreno se encuentra encubierta por la onda directa que se transmite entre el emisor y receptor dentro de la antena, por lo que se tomó como tiempo cero la amplitud máxima de la onda directa.

- ✓ Filtros 2D: se utilizan para eliminar eventos paralelos a la superficie del terreno derivados de reverberaciones internas de la antena, del soporte de la antena, del vehículo que transporta la antena, etc. Concretamente en la presente tesis se utilizó el Background Removal que consiste en suprimir a cada traza el promedio de todas las trazas.
- ✓ Ganancia: a medida que las ondas emitidas por el equipo profundizan en el terreno la señal puede decaer fuertemente debido a la divergencia geométrica del frente de ondas, así como la atenuación y dispersión de la propia señal. Dichos procesos provocan que la señal de radio se reduzca enormemente en muy poco tiempo. Con el filtro de ganancia se compensó la pérdida de energía en el radargrama para producir un perfil en el que fuera posible interpretar las reflexiones más tenues.

La velocidad de onda electromagnética en estos materiales se calculó utilizando el programa Reflexw (opción de adaptación de velocidad) ajustando las hipérbolas de difracción. En el presente estudio, existe una herramienta directa para calcular las velocidades de onda GPR: el contacto entre la presa de finos y los afloramientos de depósitos aluviales en la parte sur de la presa sin restaurar (comienzo de los perfiles 3 y 4). Esta circunstancia permitió calcular la potencia en estos puntos, y al conocer la distancia recorrida en un tiempo dado, se pudo confirmar que su velocidad fue de 0.1 m ns^{-1} .

En campo, los perfiles de georrádar se extendieron a lo largo de la misma traza que los de la Tomografía Eléctrica a fin de poder comparar los resultados (Fig 24). Asimismo se llevó a cabo un perfil adicional en la zona de coronación de la balsa restaurada (Fig 23, perfil G4).

En todos los casos se emplearon las antenas de 30, 100 y 250 MHz de frecuencia, con el objetivo de determinar el alcance, resolución y efectividad de cada una de ellas. Las frecuencias más altas se utilizaron para analizar los trabajos de encapsulado realizados en una de las presas estudiadas, mientras que las frecuencias más bajas se emplearon para analizar la estructura interna de las mismas.



Figura 24. Reportaje fotográfico de la campaña de prospección geofísica. a) Disposición sobre el terreno del perfil de tomografía. b) Antena 250 MHz. c) Antena de 30 MHz

6 Resultados y discusión

La presente tesis doctoral se compone de tres artículos publicados en revistas internacionales de impacto durante los años 2017 y 2018 en los que se detallan e interpretan de forma precisa los resultados obtenidos. El primer artículo se centra en el estudio de la dispersión de metal(oid)es en los sedimentos a lo largo del Arroyo de Baños. El segundo versa sobre el impacto producido por la Fundición de La Cruz en los suelos circundantes y los principales mecanismos de distribución de los elementos traza. Finalmente, la tercera publicación recopila los resultados obtenidos en la evaluación de la eficiencia de los sistemas de sellado en presas mineras mediante el uso de la prospección geofísica e hidroquímica.

A continuación, se describirán los resultados obtenidos en cada publicación para posteriormente realizar una interpretación conjunta de los mismos:

6.1 Dispersión de metal(oid)es en el Arroyo de Baños

A fin de determinar la dispersión de los metales y semimetales a lo largo del Arroyo de Baños (Fig 19a), en las 55 muestras de sedimentos recogidas en el cauce y en la llanura de inundación, se realizaron los siguientes análisis; determinación del pH, contenido en MO y la granulometría (fracción limo-arcillosa), valores representados en la Fig 25.

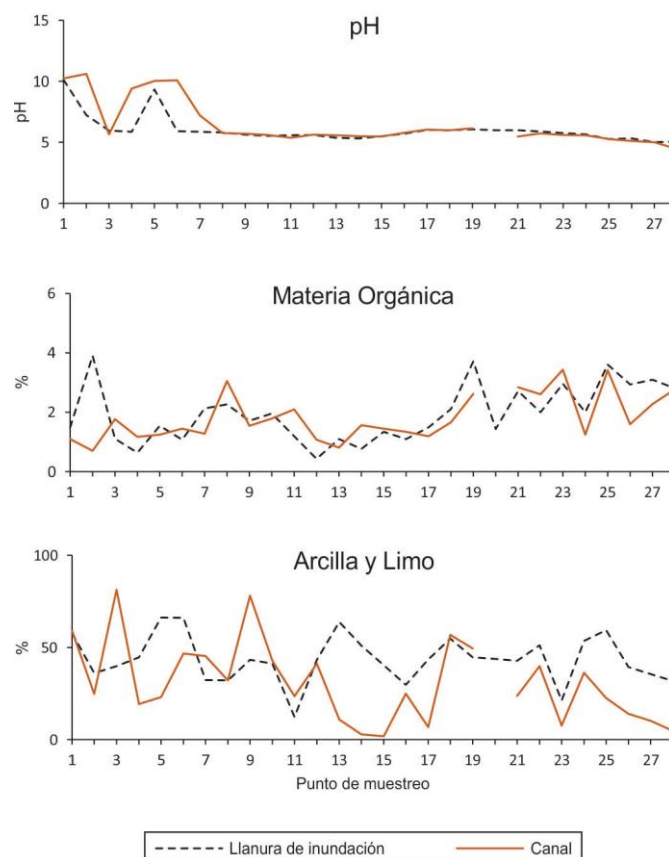


Figura 25. Variación a lo largo del cauce del pH, del contenido en materia orgánica y de la fracción limo-arcillosa de los sedimentos.

Las muestras de sedimentos del Arroyo de Baños, presentan un pH neutro ligeramente ácido ($\text{pH} \sim 6$) a lo largo de la mayor parte del curso fluvial, alcanzando valores especialmente altos (por encima de 10) en cabecera, donde se produce la descarga de lixiviados provenientes de las instalaciones de la fundición de La Cruz (Fig 26). El contenido en materia orgánica se situó en valores de entre $124\text{-}260 \text{ g kg}^{-1}$ a lo largo del curso fluvial, dándose concentraciones ligeramente más altas aguas abajo del centro urbano de Linares. En lo que respecta a la granulometría de los sedimentos, estos presentan un predominio de los tamaños “arena fina y arcilla”, con un ligero aumento de la fracción “limo-arcillosa” en los sedimentos de la llanura de inundación.

El estudio del contenido total de metal(oid)es se centró en los elementos característicos de la paragénesis mineral asociada a la minería; Ag, As, Cu, Pb, Sb y Zn además del Cd y Tl (Tabla 1). En las siguientes páginas se representan los histogramas, curvas de normalidad y gráficos de caja y bigotes del contenido de Pb, Cu, Ag, Zn, As, Sb, Zn, Cd y Tl de las muestras recogidas en la llanura de inundación, donde sus concentraciones son ligeramente superiores a las del canal, posiblemente relacionado, entre otros factores, a la mayor abundancia de limos y arcillas. Los elementos incluidos en la paragénesis mineral exhiben histogramas asimétricos con valores que se desvían de la línea normal en el gráfico Q/Q. Las gráficas de caja y bigotes también son claramente asimétricas. Del mismo modo, los diferentes valores de estadística univariante de la tabla 1, demuestran que los elementos seleccionados presentan un amplio rango de contenidos, así como altos valores de Asimetría y Curtosis. En este sentido, Cd y Tl se comportan de manera similar al As, y exhiben muchos valores extremos en las muestras tomadas cerca de la fundición de La Cruz (muestras 2, 5 y 6, Fig 28). Los parámetros estadísticos, por lo tanto, indican que el contenido de estos ocho elementos no se distribuye normalmente a lo largo del arroyo, siendo este un hecho típico de regiones sujetas a fuertes influencias antropogénicas.



Figura 26. Descarga de lixiviados provenientes de los depósitos de escoria dentro de la fundición de La Cruz (imágenes originales).

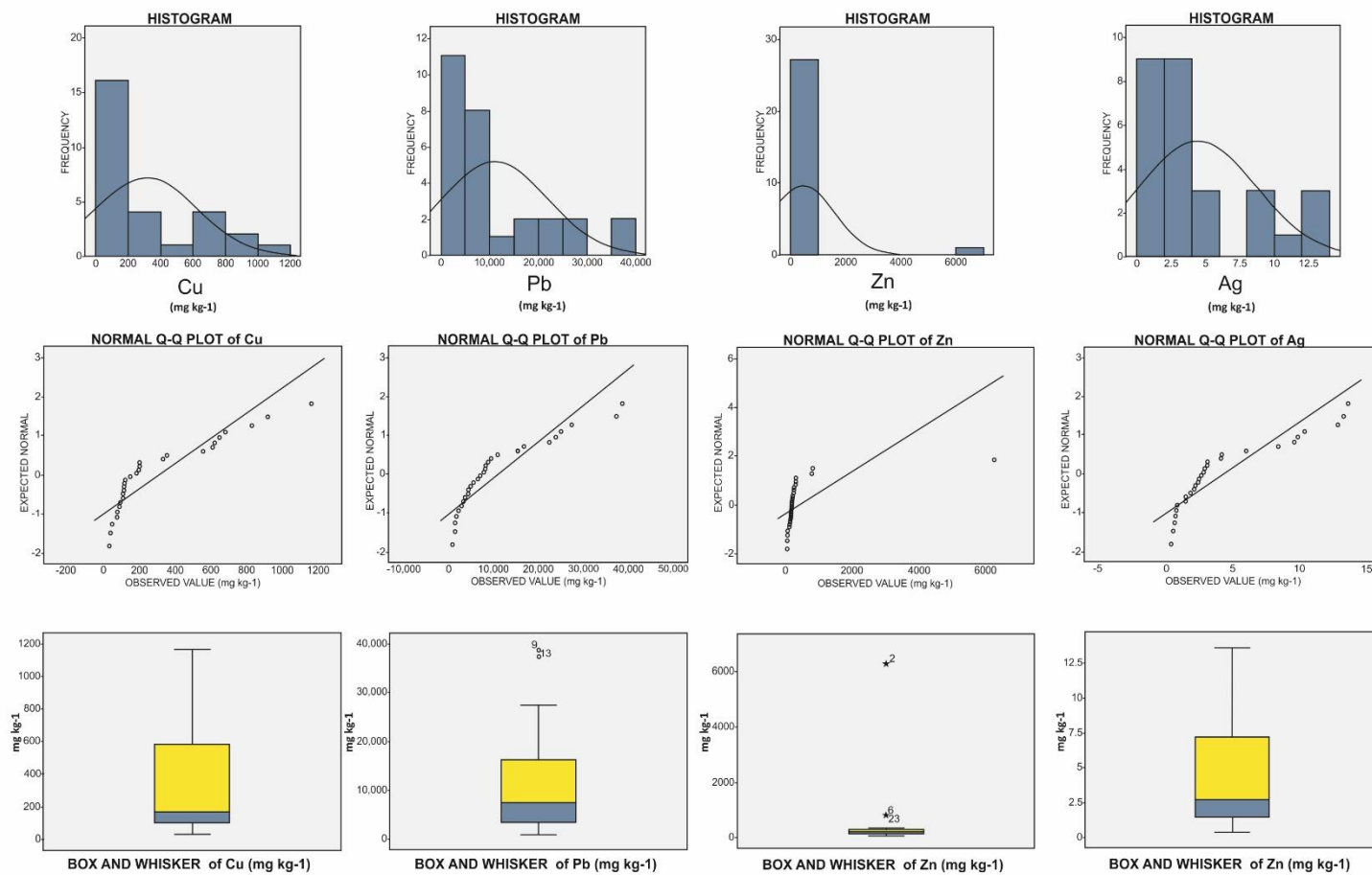


Figura 27. Histogramas, gráficos Q-Q y de caja y bigotes para los contenidos de Cu, Pb, Zn y Ag en la llanura de inundación.

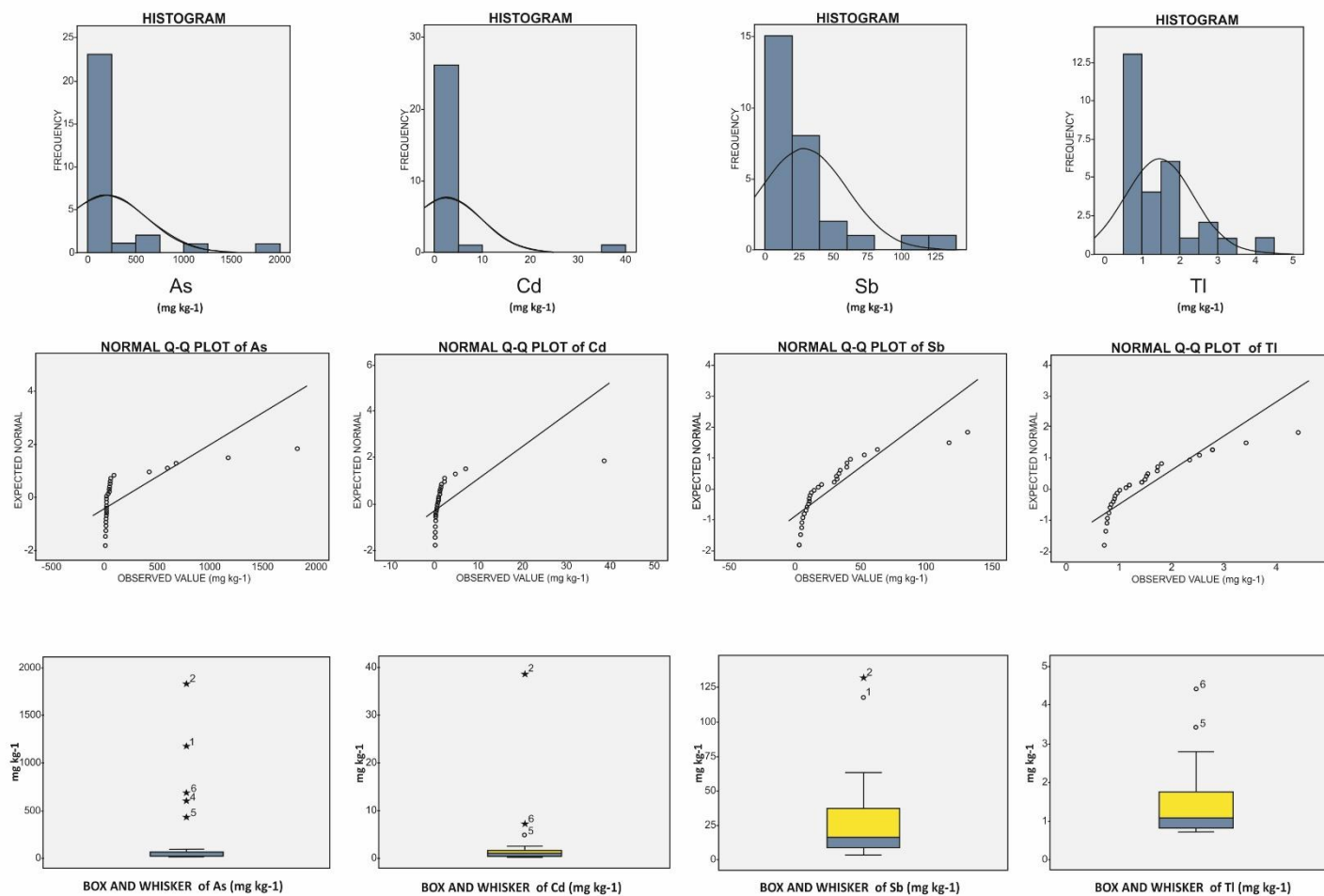


Figura 28. Histogramas, gráficos Q-Q y de caja y bigotes para los contenidos de As, Cd, Sb y Tl en la llanura de inundación.

Tabla 1. Valor medio, mediana, rango, varianza, desviación estándar (SD), curtosis y asimetría de los 33 elementos analizados (Ag, As, Cd, Cu, Pb, Sb, Tl y Zn aparecen resaltados). También se incluyen las Concentraciones Máximas Permitidas (CMP) establecidas por el gobierno regional y los valores provistos por la regulación de suelos holandesa. Las concentraciones superiores a los valores de referencia regionales están en negrita (Junta de Andalucía, RD 18/2015).

Elementos	Cauce / Llanura de inundación								C.M.P de Andalucía						Dutch Soil Stnd.			
	Media		Mediana		Rango		Varianza		Desviación estándar		Curtosis		Asimetría		Industrial	Urbano	Otros	Intervention Values
Mo	1,6	1,7	1,3	1,3	7	7	2	2	1	1	15,43	13,98	3,56	3,36	3900	390	115	190
Cu	287	314	171	169	1203	1128	86342	95929	294	310	3,03	0,69	1,70	1,28	10000	3130	595	190
Pb	10668	11081	7546	7432	74817	37840	206505914	116035875	14370	10772	17,32	1,01	3,86	1,37	2750	275	275	530
Zn	485	453	174	198	3112	6202	577719	1328417	760	1153	7,13	26,53	2,71	5,10	10000	10000	10000	720
Ag	3,7	4,4	2,1	2,7	18	13	17	18	4	4	5,31	-0,08	2,25	1,14	-	-	-	15
Ni	22	21	17	20	137	26	636	42	25	6	23,39	0,64	4,69	1,01	10000	1530	1530	210
Co	13	14	11	10	43	30	88	73	9	9	5,48	0,08	2,04	1,11	250	25	25	240
Mn	1213	1371	952	986	3784	4023	913363	1219631	956	1104	1,42	2,53	1,28	1,73	-	-	-	-
Fe	21859	25539	21900	25900	24600	30200	47601738	50875066	6899	7133	-1,03	0,96	0,17	0,84	-	-	-	-
As	172	194	34	22	1911	1813	154207	173594	393	417	15,97	9,04	3,80	2,96	40	39	36	55
Th	9	10	8	10	17	5	11	2	3	1	8,36	-1,03	2,39	0,34	-	-	-	-
Sr	110	116	96	105	197	133	2225	1521	47	39	3,79	-0,92	2,04	0,52	-	-	-	-
Cd	2,34	2,55	0,35	0,79	31	38	37	52	6	7	22,02	25,30	4,55	4,95	750	75	25	12
Sb	40	29	24	16	142	128	1916	989	44	31	1,05	5,04	1,51	2,20	4700	470	90	15
V	47	50	37	47	147	60	853	210	29	14	10,96	0,93	2,94	1,05	3650	365	50	250
Ca	26770	28132	26800	26150	93300	73800	380769858	357177817	19513	18899	4,77	-0,12	1,68	0,52	-	-	-	-
P	850	1004	550	645	3520	2460	577331	587425	760	766	8,19	0,61	2,63	1,33	-	-	-	-
La	29	36	26	35	55	30	164	66	13	8	1,96	0,25	1,33	0,90	-	-	-	-
Cr ^(IV-III)	27	33	21	32	98	51	356	105	19	10	13,22	3,99	3,22	1,39	100-10000	20-10000	20-10000	380
Mg	4830	5054	4700	4900	9300	7400	3942165	2887024	1985	1699	1,80	0,28	0,85	0,31	-	-	-	-
Ba	1318	1282	1152	917	2713	3264	565903	712679	752	844	-0,28	0,72	0,71	1,16	10000	10000	10000	625
Ti	1763	2162	1590	2155	2660	1760	420958	172129	649	415	1,08	-0,15	1,07	-0,15	-	-	-	-
Al	43185	45393	41300	46150	71100	34900	161099772	79602910	12693	8922	7,02	-0,39	1,71	-0,19	-	-	-	-
Na	5374	4660	5530	4410	8180	7870	6026978	3090648	2455	1758	-1,28	0,30	-0,26	0,32	-	-	-	-
K	25504	24621	26000	24100	23100	15600	42800370	14586190	6542	3819	-0,73	-0,11	-0,16	0,03	-	-	-	-
W	6	5	4	5	24	10	23	4	5	2	14,62	3,77	3,59	1,41	-	-	-	-
Zr	44	56	40	57	83	40	329	78	18	9	2,92	-0,06	1,44	-0,18	-	-	-	-
Sn	13	12	8	9	81	61	272	150	16	12	13,01	12,24	3,35	3,26	-	-	-	-
Be	3	3	3	3	16	8	8	3	3	2	21,02	6,40	4,43	2,20	1450	145	145	30
Sc	6	6	5	6	17	5	11	3	3	2	12,76	-1,37	3,09	0,22	-	-	-	-
Y	16	17	12	14	37	22	89	46	9	7	2,23	-0,41	1,60	1,02	-	-	-	-
Nb	5	7	5	6	10	5	5	1	2	1	4,87	-0,21	1,75	-0,25	-	-	-	-
Tl	3,81	1,46	0,99	1,07	64,72	3,69	153	1	12	1	26,41	3,37	5,12	1,82	2,30	0,23	0,23	15

En las figuras 29 y 30 se presentan la distribución de Ag, As, Cd, Cu, Pb, Sb, Tl y Zn a lo largo del curso fluvial. En general, se aprecia un mayor contenido de metal(oid)es en la mitad alta del arroyo, antes de pasar por el casco urbano (Fig 19a). En esa zona, destacan los contenidos situados en cabecera, al pie de la Fundición de La Cruz (capítulo 4.5.1) y la zona de residuos mineros de las concesiones de Arrayanes y San Miguel (capítulo 4.5.3). Aguas abajo de dichos depósitos y cerca de la Fundición de San Luis (capítulo 4.5.2), se detectan los máximos relativos tanto en el lecho vivo como en la llanura de inundación.

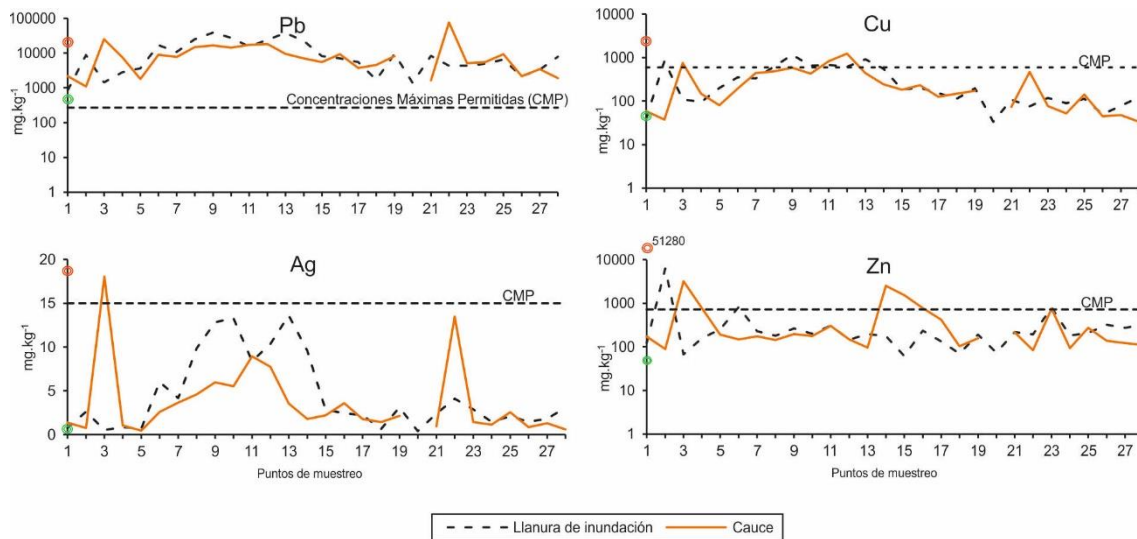


Figura 29. Distribución de los contenidos de Pb, Ag, Cu y Zn en el Arroyo de Baños, junto con las Concentraciones Máximas Permitidas (CMP) establecidos por el gobierno regional. Los valores de referencia para la escoria de fundición y los antecedentes geoquímicos (Martínez et al., 2007a) aparecen en rojo y verde, respectivamente.

Sin embargo, observando la distribución de contenidos, existen importantes diferencias entre cada uno de los 8 elementos mencionados. Los mayores contenidos de Ag, Cu y Pb se presentan en la zona de residuos mineros de las concesiones de Arrayanes y San Miguel, aunque existen dos máximos aguas arriba y aguas abajo de dicha área (Fig 19a y Fig 29). El primero está asociado al canal de drenaje que recoge las aguas de escorrentía generadas en el depósito de escorias dentro de la F. de La Cruz, mientras que el segundo está localizado muy cerca de la escombrera de estériles de mina de San Miguel.

A la altura de las concesiones mineras de Arrayanes y San Miguel (situación de las muestras en Fig 19a) las cifras de Ag, Cu y Pb presentan un ligero aumento de las concentraciones en la llanura de inundación con respecto al cauce. Esto se asocia al mayor arrastre de partículas desde los distintos depósitos mineros en los episodios de lluvias torrenciales que dan lugar al desborde del arroyo y la sedimentación en la llanura.

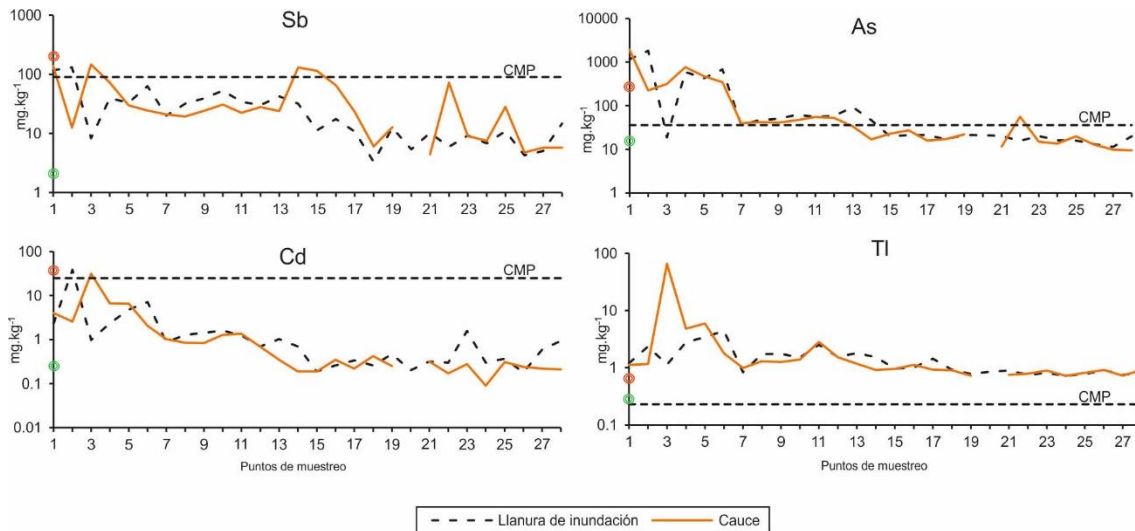


Figura 30. Distribución de los contenidos de Sb, Cd, As y Tl en el Arroyo de Baños, junto con las Concentraciones Máximas Permitidas (CMP) establecidas por el gobierno regional. Los valores de referencia para la escoria de fundición y los antecedentes geoquímicos (Martínez et al., 2007a) aparecen en rojo y verde, respectivamente.

El Zn en cambio muestra una distribución de contenidos bastante homogénea a lo largo del arroyo (Fig 29 y Fig 19a), con tres picos de contaminación puntuales asociados a la industria metalúrgica y a la actividad urbana. Los dos primeros están asociados a las fundiciones de La Cruz (3.195 mg kg⁻¹ muestra 3.1; 6.263 mg kg⁻¹ muestra 2.2) y San Luis (2.514 mg kg⁻¹ muestra 14.1; 1.529 mg kg⁻¹ muestra 15.1), mientras que el tercero está relacionado con la E.D.A.R de Linares (muestra 23.1 y 23.2).

En la distribución del Sb (Fig 30 y Fig 19a) se aprecia un descenso notable de las concentraciones aguas abajo del centro urbano de Linares. En la dispersión de este metaloide se puede apreciar el efecto de las fundiciones de La Cruz, San Luis y La Tortilla si bien el efecto de esta última no es comparable al resto.

El As en cambio se muestra muy asociado al área de descarga de lixiviados, pudiéndose apreciar un paulatino descenso de las concentraciones aguas abajo, hasta alcanzar valores de fondo a 3,8 km de distancia (Fig 30). Igual comportamiento presentan el Cd y Tl con un descenso gradual de las concentraciones desde la fundición, dándose las concentraciones más altas en el canal de drenaje que recoge las aguas de escorrentía procedentes del depósito de escorias (Fig 19a).

Inciendiando en la distribución de los elementos traza a lo largo del arroyo, se realizó un análisis factorial, identificándose cuatro factores, tanto para el cauce como para la llanura de inundación que explican el 78% y el 79% de la varianza total, respectivamente (Tabla 2).

En el cauce (Tabla 2a), el factor 1, que explica el 44% de la varianza, está relacionado con elementos de origen natural en la región tales como Ti, Th, Sc, Nd, La, Y, Zr, Ni, V, Co, Cr, y metales mayoritarios como Al y Fe. El factor 2 (17% de la varianza), agrupa As, Cd y Tl, asociados a la actividad metalúrgica, mientras que presenta valores negativos de Na, K, Ca y Mg, elementos mayoritarios en la matriz de la roca. El factor 3 (10% de la varianza) incluye los elementos de la paragénesis relacionados con la actividad minera (Pb,

Cu, Ba, Mo, Ag, Zn y Sb). Por último, el factor 4 (7% de la varianza) agrupa P, Sr y W, cuyas concentraciones aumentan en respuesta a la actividad urbana.

En la llanura de inundación (Tabla 2b), el factor 1 (36% de la varianza) agrupa elementos de la paragénesis mineral relacionada con la actividad minera (Pb, Cu, Ag, Y, Mn, Ba, Co y Cr). En este caso, el factor 2, que explica el 18% de la varianza, está asociado con los componentes naturales del suelo (V, La, Ti, Sc, Zr, Nd, Be, Th y Ni). El Factor 3 (14% de la varianza) agrupa Cd, As, Zn, Sb, Mo, Sn, Fe, Tl y W, que están asociados con las fundiciones del distrito. Por último, el factor 4 (11% de la varianza) abarca a elementos mayoritarios de los suelos del distrito minero como Ca, Mg, Al, Sr, Na, K y P.

Tabla 2. Análisis factorial (FA) en el cauce (a) y la llanura de inundación (b).

a) Cauce					b) Llanura de inundación				
Variable	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Variable	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4
log Ti	0.94				log Pb	0.88			
log Th	0.93				log Cu	0.87		0.40	
log Sc	0.92		0.31		log Y	0.84	0.38		
log Nd	0.88				log Mn	0.83	0.31		
log La	0.84	0.41			log Ag	0.83			0.34
log Y	0.83		0.40		log Ba	0.80			0.44
log Zr	0.82	0.40			log Co	0.79	0.32	0.42	
log Ni	0.81		0.33		log Cr	-0.66			
log V	0.78	0.38			log V		0.86		
log Al	0.77				log La		0.81		
log Fe	0.74		0.46		log Ti	0.32	0.79		
log Co	0.71		0.55		log Sc	0.42	0.72		0.46
log Cr	0.56	0.50		0.43	log Zr	-0.50	0.67		
log Na		-0.85			log Nd	0.63	0.66		
log Cd	0.36	0.81			log Be	-0.30	0.65		
log K		-0.81			log Th	0.49	0.61		
log As		0.80			log Ni	0.42	0.50	0.30	0.38
log Ca		-0.79	0.33		log Cd			0.94	
log Tl	0.32	0.72			log As		0.30	0.82	
log Be	0.45	0.56			log Zn		-0.40	0.77	
log Mg	0.49	-0.52	0.43		log Sb	0.40		0.75	
log Sb		0.40	0.80		log Mo	0.57		0.72	
log Pb	0.36		0.73		log Sn		-0.33	0.68	0.47
log Cu	0.55		0.72		log Fe		0.52	0.62	
log Ba		-0.43	0.71		log Tl	0.39	0.44	0.61	
log Mo	0.42		0.69	0.36	log W			0.47	
log Ag	0.59		0.65		log Ca	0.32			0.89
log Zn			0.56		log Mg				0.88
log Sn			0.51		log Al		0.50		0.76
log P				0.82	log Sr	-0.33		0.47	0.70
log Sr	0.35			0.77	log Na	0.34			0.70
log W			0.34	0.71	log K				0.65
log Mn	0.45		0.47	-0.69	log P	-0.44	-0.38		0.46
% Var	44%	17%	10%	7%	% Var	36%	18%	14%	11%

En ambos ambientes sedimentarios, donde los factores se dividen según los orígenes de sus elementos comunes, se pudieron apreciar dos factores con gran afinidad por Ag, As, Cd, Cu, Pb, Sb, Tl y Zn, los cuales se relacionan con los procesos mineros e industriales. En los dos factores restantes los elementos afines presentan contenidos similares al background local, así como una distribución de los contenidos acorde a la normal (tabla 1), tratándose por lo tanto de factores asociados a procesos naturales.

De los dos factores relacionados a procesos antropogénicos, uno presenta mayor afinidad con Ag, Cu y Pb, metales muy ligados a la presencia de residuos mineros, mientras que el otro tiene una mayor correlación con el As, Cd y Tl, cuyo principal foco de dispersión es la fundición de La Cruz. De esta manera se

diferencian dos pautas de distribución, una asociada a la contaminación del arroyo desde los residuos mineros, por medio del arrastre de partículas, y otro relacionado con la contaminación desde la industria metalúrgica y los procesos de descarga de lixiviados. Además, estas asociaciones muestran diferencias entre los dos ambientes sedimentarios, lo que indica que dichos elementos fueron transportados, dispersados y depositados por diferentes episodios de escorrentía fluvial con mayor o menor capacidad de transporte.

6.2 Impacto de la industria metalúrgica en los suelos

Los suelos alrededor de la fundición de La Cruz (Fig 19b), muestran unas características físico-químicas similares a los sedimentos del Arroyo de Baños, teniendo en cuenta que en ambos las muestras recogidas se emplazan sobre materiales del periodo triásico (tabla 3). De este modo, el pH medio se mantiene neutro en los suelos estudiados (pH ~ 6,8), aunque en detalle podemos diferenciar determinadas zonas que muestran valores ácidos (pH entre 4 y 4,7) como es el caso de los suelos del olivar próximo al este de la fundición, mientras que en otros lugares se presentan alcalinos (pH 10,7) como en la zona de descarga de lixiviados provenientes de la propia fundición al sur de la misma. El contenido de materia orgánica se mantiene en un promedio de 230 g kg⁻¹, dándose los valores más altos en las zonas boscosas y en los cultivos de olivos como era de esperar. La granulometría está compuesta por arenas finas y arcillas, con contenidos medios de la fracción arcillo limosa cercana a 300 g kg⁻¹.

A fin de valorar la influencia de la actividad industrial en el contenido de metales y semimetales en los suelos, se calculó el factor de enriquecimiento (EF) (tabla 3). De los 33 elementos representados en la tabla, 9 mostraron un EF alto, indicando su probable origen antropogénico. Dichos elementos fueron Ag, As, Bi, Cd, Cu, Pb, Sb, Tl y Zn. A excepción de Bi, el resto han sido relacionados con la minería y metalurgia en los sedimentos del Arroyo de Baños (apartado 6.1).

Tal y como ocurría en el curso fluvial, estos elementos presentaron una distribución no normal de los contenidos, con altos valores de asimetría y curtosis (tabla 3, resaltados con fondo sombreado y negrita), así como gráficos de caja y bigotes asimétricos por la existencia de numerosos valores máximos (Fig 31), que se corresponden con muestras tomadas cerca de la conducción de humos, alrededor de la fundición y en los residuos mineros situados en el extremo noreste del área de estudio. Todo ello, indica una clara relación entre los contenidos de Ag, As, Bi, Cd, Cu, Pb, Sb, Tl y Zn con la actividad minera e industrial en los alrededores de la fundición, siendo seleccionados para su análisis espacial mediante la interpolación de sus contenidos en mapas de isocontenidos (Fig 32).

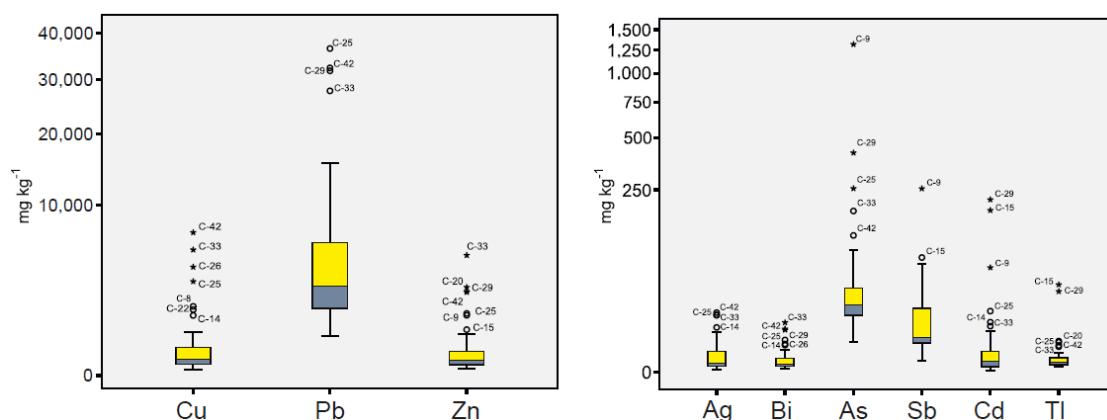


Figura 31. Gráfico de cajas y bigotes para los contenidos de Cu, Pb, Zn, Ag, Bi, As, Sb, Cd y Tl alrededor de la fundición de La Cruz.

Tabla 3. Estadística descriptiva de la concentración total para los 33 elementos (Cu, Pb, Zn, Ag, Bi, As, Sb, Cd y Tl aparecen sombreados), pH, CaCO₃, limo-arcilla y contenido de materia orgánica (MO) en los suelos. También se incluyen los factores de enriquecimiento (EF), las Concentraciones Máximas Permitidas (MAC) establecidas por la Junta de Andalucía, los valores proporcionados por el estándar de suelo holandés y el background local para suelos derivados de materiales triásicos. Las concentraciones por encima del MAC están sombreadas, así mismo, los valores de EF altos y muy altos están en negrita.

mg kg ⁻¹	Mediana	Media	Max	Min	Desviación estándar	Q1	Q3	Var	Asymmetry	Kurtosis	EF	CMP Para otros Usos	Dutch Soil S. Intervention Value	Background Values
Mo	0.9	1.1	3.8	0.3	0.8	0.7	1.4	0.6	2.05	4.49	1.3	115	190	1.5
Cu	104	672	7083	20	1490	57	305	2.00E+06	3.14	9.85	24.2	595	190	49
Pb	2801	6491	36547	579	9070	1614	6113	8.00E+07	2.26	4.32	21.8	275	530	525
Zn	96	464	5030	23	972	53	240	9.00E+05	3.25	11.64	14.6	10000	720	56
Ag	0.89	2.76	17.05	0.21	4.27	0.51	2.72	17.82	2.36	4.93	16.2	-	15	0.3
Ni	18	25	155	6	24	16	23	576	4.14	19.83	2.2	1530	100	19.9
Co	14	20	135	5	22	11	19	462	4.09	19.04	3	25	190	11.5
Mn	1567	1837	7101	180	1437	888	2242	2.00E+06	2.05	4.92	1.8	-	-	1795
Fe	28250	35377	84800	7600	18744	21250	48575	3.00E+08	0.97	0.09	1.8	-	-	33905
As	22	75	1318	4.8	205	16	36	41190	5.53	32.97	8.2	36	76	16
Th	9	10	25	6.6	3	9	10	8	3.37	15.11	0.7	-	-	25.7
Sr	57	65	184	29	37	40	75	1314	1.97	3.73	1.1	-	-	100.3
Cd	1	13	215	0.1	42	1	3	1736	4.27	17.84	74.1	25	13	0.3
Sb	6	20	254	1.2	40	5	20	1559	4.96	28.27	13.2	90	22	2.7
Bi	1	2	12	0.3	3	1	2	6	2.71	7.25	15.3	-	-	0.2
V	51	53	113	19	15	45	62	229	1.36	4.69	1.2	50	250	79
Ca	2600	12711	107000	700	24852	1200	7050	6.00E+08	2.7	6.81	2.5	-	-	8868
P	400	469	1380	270	211	340	540	43462	2.46	7.85	1.1	-	-	735
La	37	38	96	25	11	32	41	121	3.46	16.67	0.9	-	-	72.1
Cr	37	38	64	12	13	31	47	154	0.15	-0.11	1.3	-	180	52.4
Mg	2250	3595	24400	1000	3919	1600	3950	2.00E+07	3.9	18.69	1.3	-	-	4905
Ba	414	484	1792	100	267	333	614	69870	2.9	12.65	1.1	10000	920	762
Ti	2005	2027	3700	1220	421	1745	2260	2.00E+05	1.19	4.73	1.1	-	-	3409
Al	38450	40041	81100	22300	13440	30475	44500	2.00E+08	1.44	2.27	1.1	-	-	65755
Na	1295	2465	13880	960	2785	1170	2670	8.00E+06	3.02	9.37	1.1	-	-	4132
K	13750	16082	41000	8200	8491	10050	17000	7.00E+07	1.8	2.73	1	-	-	28855
W	4	7	31	1.5	7	3	9	43	2	3.99	2.1	-	-	5.9
Zr	55	55	76	29	9	52	61	84	-0.88	1.71	0.9	-	-	111.7
Sn	4	9	57	2.1	11	3	12	125	2.43	6.76	4.3	-	-	3.7
Sc	6	6	13	2.2	2	5	7	5	1.29	1.82	1	-	-	11.4
Y	14	17	51	6	9	12	20	71	2.29	6.44	1.4	-	-	20.7
Nb	6	6	12	4	1	6	7	2	1.56	5.36	1.2	-	-	9
Tl	1	2.9	39.5	0.5	7.5	0.7	1.5	54.2	4.44	19.23	10.6	0.23	15	0.29
pH	6.9	6.8	10.7	4	1.2	6.2	7.51	1.4	0.19	2.26				
CaCO ₃ (g kg ⁻¹)	250	258	420	100	50	227	277	225	23	49.3				
Silt/Clay (g kg ⁻¹)	55/214	59/216	114/350	20/0	21/61	44/186	75/249	460/3700	0.36/-0.55	0.03823529				
OM (g kg ⁻¹)	19	23	51	3	13	15	35	17	4.9	-6.4				

Se elaboraron mapas de reparto mediante kriging para los elementos en discusión, donde podemos observar que el Pb, Cu, Ag y Bi, (Fig 32a, b, c y e) muestran una distribución espacial muy similar, con valores altos en la dirección de los vientos dominantes desde la fundición, alrededor del sistema de conducción de humo y en los depósitos de residuos mineros localizados al noroeste de la fundición. En el caso del Zn, las concentraciones máximas parecen estar relacionadas con la presa minera ubicada en el extremo norte del área de estudio (Fig 32d). En cuanto al As (Fig 32f), aunque también hay altos contenidos en estos mismos focos de contaminación, las concentraciones máximas se encuentran en el sur de la fundición debido a la descarga de lixiviados que se originan al pie de la fábrica. Para Sb, Cd y Tl (Fig 33 g, h y i), el comportamiento es casi idéntico al As, aunque sus concentraciones máximas rodean por completo a la fundición.

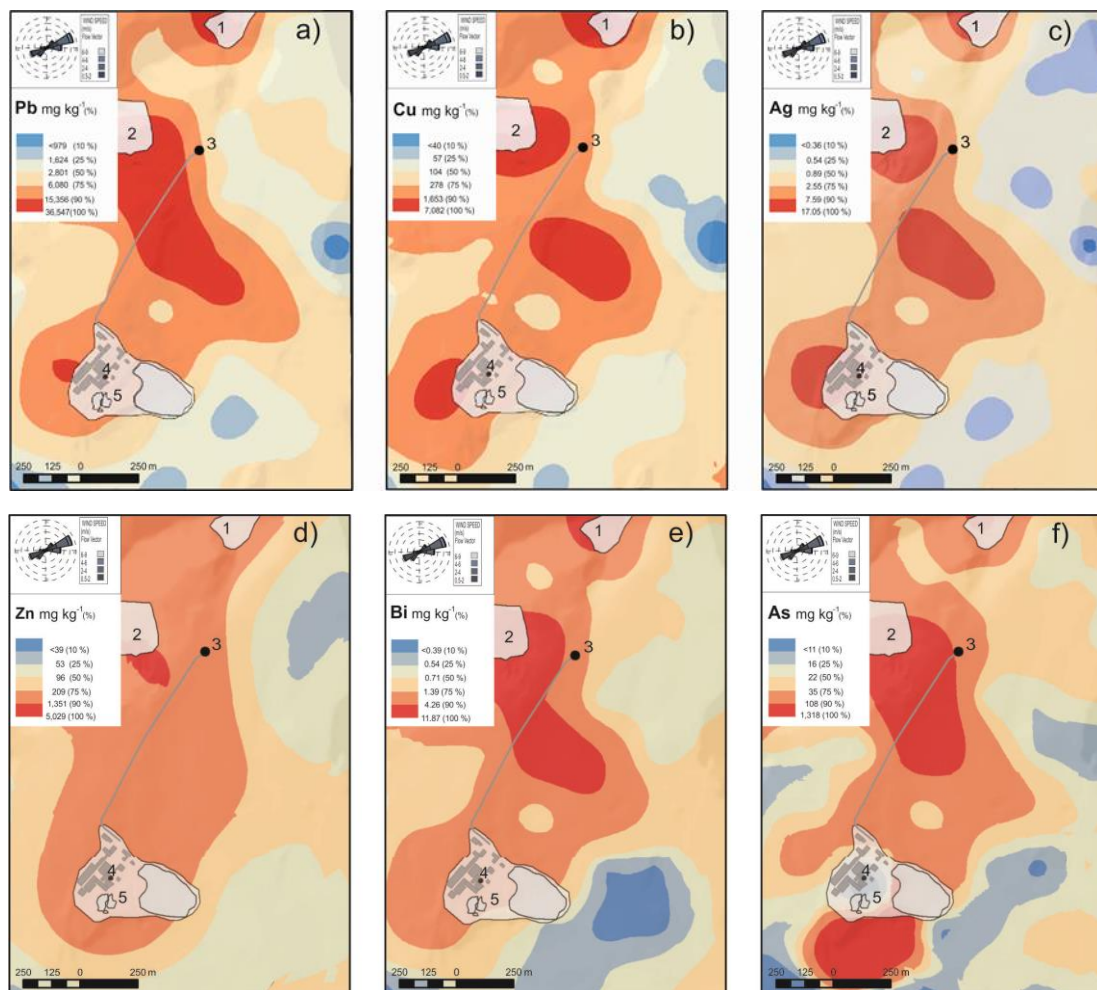


Figura 32. Mapas de isocontenidos con las concentraciones de Pb, Cu, Ag, Zn, Bi y As. Estructuras representadas: 1, depósito de residuos mineros; 2, presa de finos de lavadero; 3, chimenea 2; 4, chimenea 1; 5, planta metalúrgica.

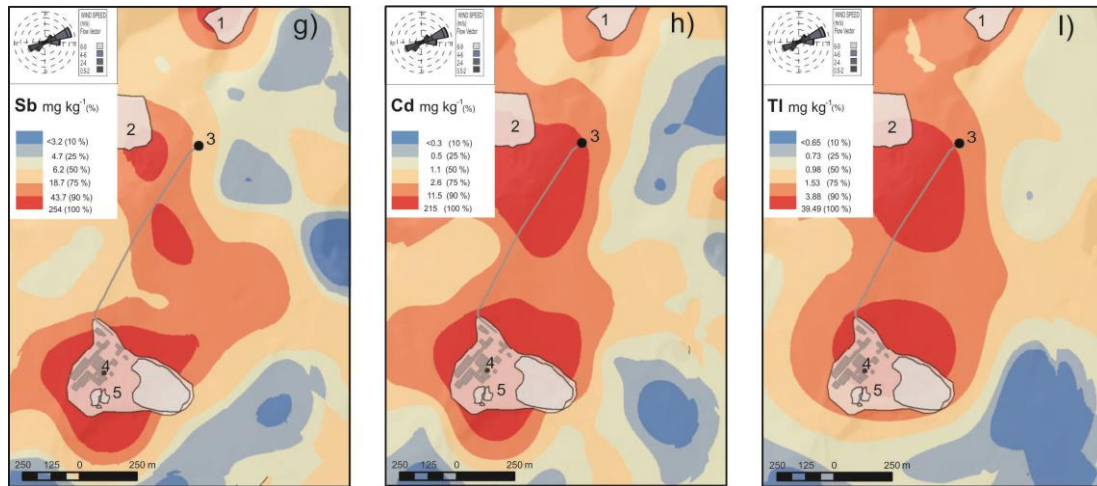


Figura 33. Mapas de isocontenidos con las concentraciones de Sb, Cd y Tl. Estructuras representadas: 1, depósito de residuos mineros; 2, presa de finos de lavadero; 3, chimenea 2; 4, chimenea 1; 5, planta metalúrgica.

A fin de explicar la distribución de metal(oid)es por medio de un número reducido de variables, se aplicó un análisis de componentes principales (PC). Con este método, se identificaron cuatro variables que explican el 72% de la varianza total en el área de estudio (Tabla 4).

Tabla 4. Valores obtenidos en el análisis de componentes principales (PCA).

Variable	Matriz de componentes rotados			
	1	2	3	4
Mo	0.78			
Cu	0.93			
Pb	0.83			
Zn	0.74			
Ag	0.91			
Ni	0.91			
Co	0.92			
Mn	0.72			
Fe	0.78			
As			0.82	
Th		0.83		
Sr			0.71	
Cd			0.62	
Sb			0.80	
Bi	0.94			
V				0.70
Ca			0.54	
P		0.65		
La				0.48
Cr				0.90
Mg			0.56	
Ba		0.54		
Ti		0.71		
Al		0.79		
Na		0.81		
K		0.75		
W	0.69			
Zr				0.68
Sn			0.73	
Sc		0.50		
Y		0.49		
Nb		0.76		
Tl			0.50	
Var%	30.81	16.79	13.90	10.14

El PC 1, que explica el 31% de la varianza total, incluye los elementos presentes en la paragénesis minera del distrito, con valores positivos para Mo, Cu, Pb, Zn, Ag, Ni, Co, Mn, Fe, Bi y W. El PC 2 comprende el 17% de la varianza total, y está relacionado con elementos traza de origen natural en la región como Th, Nb, P, Ti, Ba, Sc e Y, además de elementos mayoritarios como Al, Na y K. El PC 3 explica un 14% de la varianza, presentando valores altamente positivos para As, Sn, Sb y valores moderados para Cd, Ca, Mg, Sr y Tl. Este componente comprende metales y semimetales que son subproductos del proceso de refinado del plomo (As, Sb y Sn), junto con otros elementos como Cd y Tl, que se consideran altamente tóxicos y han sido asociados con la escoria de la fundición en el apartado 6.1. Finalmente, el PC 4 explica el 10% de la varianza total e incluye Cr, V, La y Zr, elementos con concentraciones cercanas al background local y por tanto de origen natural.

La disposición en el PCA de los elementos con altos valores de EF (Cu, Pb, Zn, Ag, As, Cd, Sb, Bi, Tl, tabla 3), comprende dos componentes: PC 1 y PC 3 (tabla 4), lo que indica la existencia de dos patrones de distribución diferentes.

Si se observa el mapa de isocontenidos del PC 1 (Fig 34a), que asocia los metales Cu, Pb, Zn, Ag y Bi relacionados con la paragénesis, se aprecia una distribución alrededor de los residuos mineros, de la conducción de humos y en la dirección de los vientos dominantes desde la fundición, mientras que se presentan valores negativos en la zona de descarga de lixiviados al sur de la planta metalúrgica. En consecuencia, PC 1 se interpreta como reflejo del transporte aéreo y mecánico de metales y semimetales desde los residuos mineros y la fundición La Cruz.

En contraposición, As, Sb, Cd y Tl que están relacionados con PC 3, se asocian a procesos de lixiviación de las escorias. Estos presentan altas concentraciones en la zona de descarga, tal y como se puede apreciar en la Fig 34c y se relaciona con una mayor movilidad en fluidos con pH alto, en comparación a los metales mencionados anteriormente, lo que provoca un mayor grado de dispersión de los mismos por los lixiviados alcalinos.

En el caso de PC 2, las puntuaciones máximas se encuentran al norte y este de la zona de estudio, donde se ubican los suelos formados sobre el sustrato granítico (Fig 10, Fig 34), tratándose por tanto de un factor asociado a dicha litología.

La distribución espacial de PC 4, asociado a con Cr, V, La y Zr (Fig 34d), muestra contenidos similares a lo largo del área de estudio con una tendencia positiva hacia el noreste. Por el contrario, no muestra valores altos alrededor de los focos de contaminación, tratándose de un factor no asociado a la actividad minera o industrial.

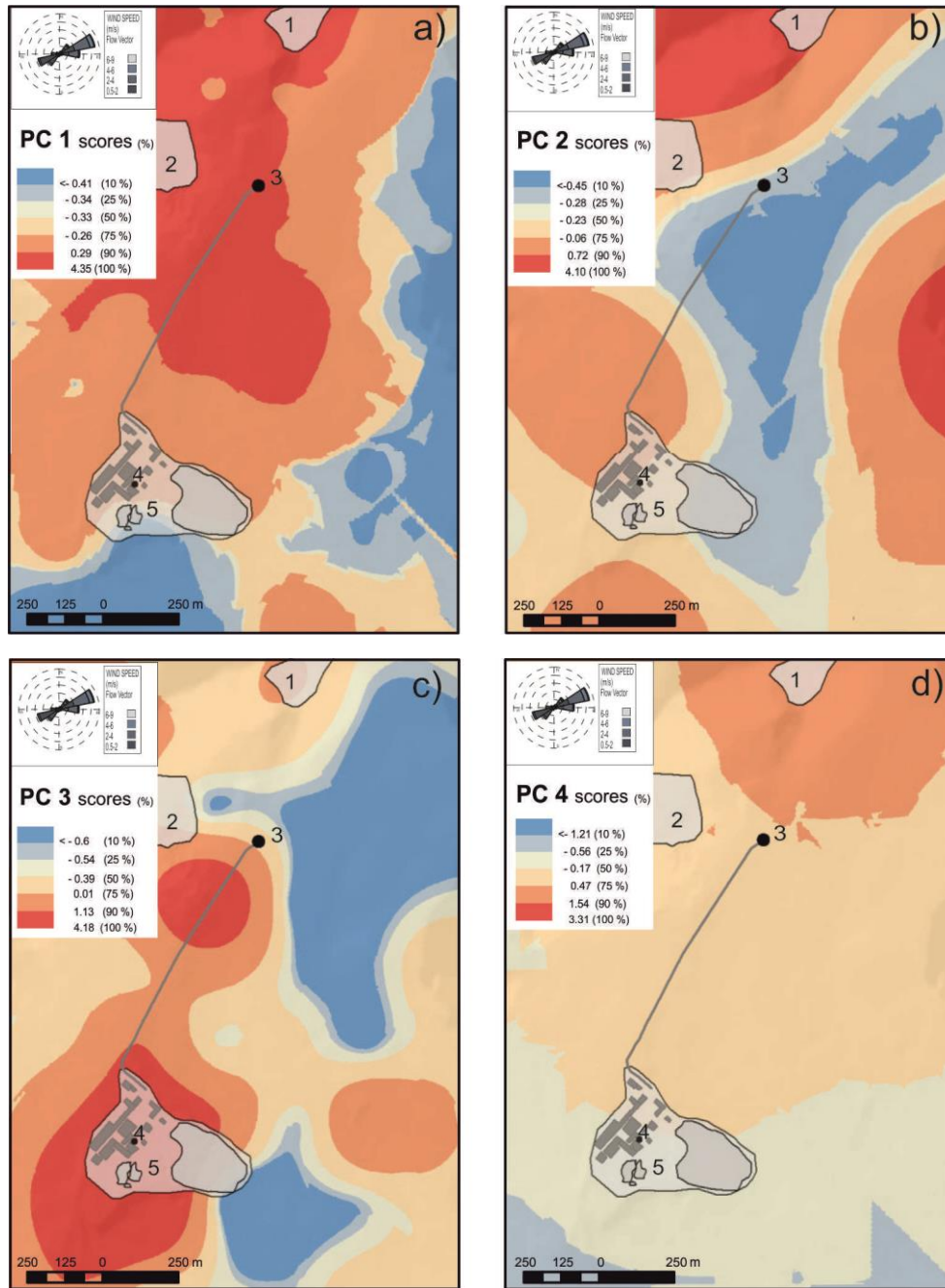


Figura 34. Mapas de isocontornos para los cuatro componentes principales. Estructuras representadas: 1, depósito de residuos mineros; 2, presa de finos de lavadero; 3, chimenea 2; 4, chimenea 1; 5, planta metalúrgica.

6.3 Evaluación de presas mineras mediante prospección geofísica e hidroquímica

6.3.1 Tomografía eléctrica

En la figura 35 se presentan las secciones de resistividad aparente y real de los dos perfiles realizados en la presa de finos de lavadero restaurada en 2012 (Fig 23).

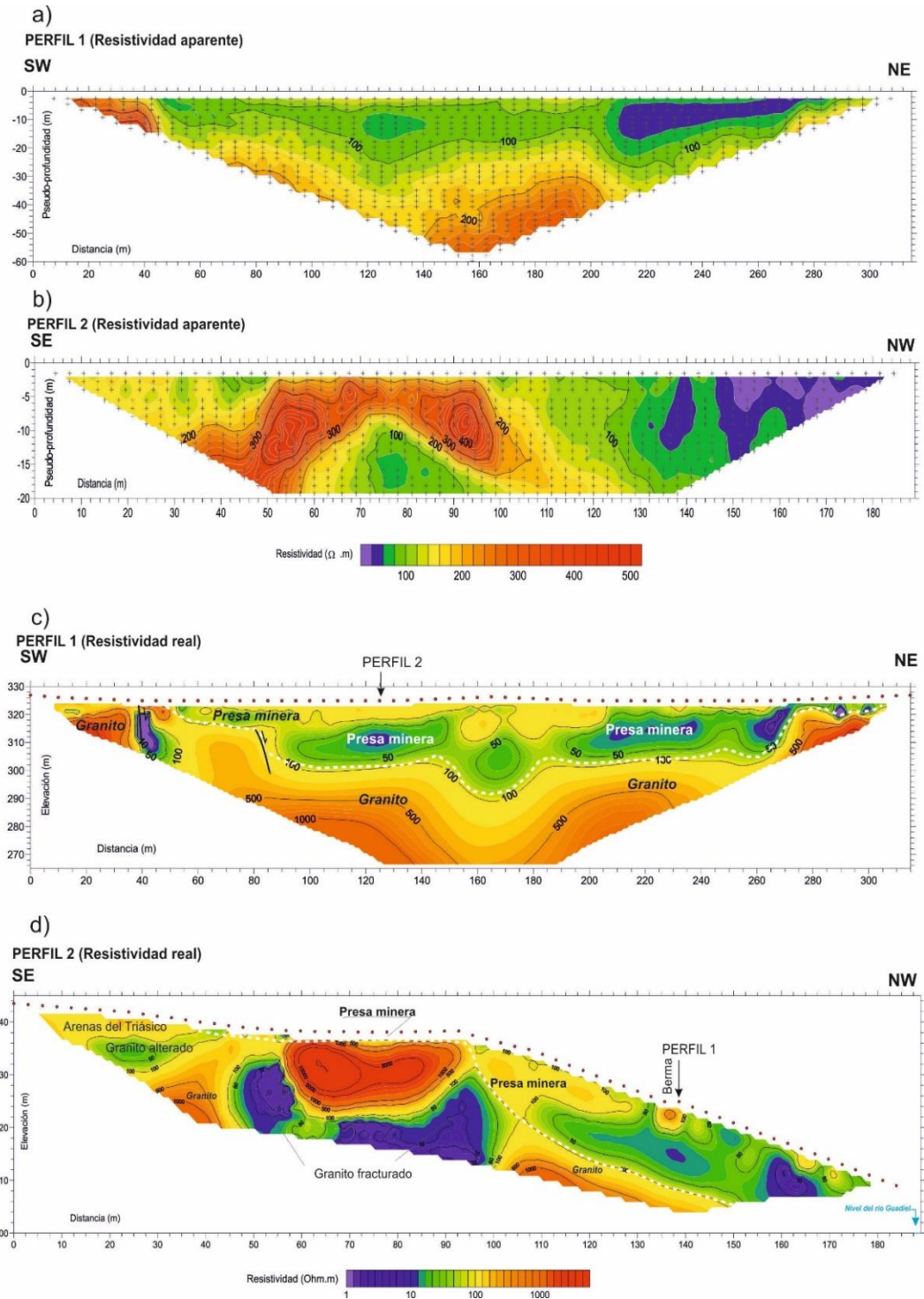


Figura 35. Perfiles de tomografía eléctrica (presa restaurada). La posición de cada uno de los perfiles aparece representada en la Fig 23.

En el primer perfil (Fig 35a y c), se diferencian dos unidades geoelectricas, una más somera con resistividades relativamente bajas (menos de $150 \Omega \text{ m}$) y otra, situada más profunda, con resistividades que sobrepasan los $2.000 \Omega \text{ m}$. La primera estaría asociada a los materiales de la presa minera, mientras que la segunda se relacionaría con el sustrato granítico, donde se aprecia una zona de tránsito con resistividades más moderadas asociadas con la alteración del sustrato granítico que aflora en el extremo suroeste del perfil. En la parte más superficial de la presa minera, se aprecian resistividades ligeramente superiores que se relacionan con la capa aislante que cubre la balsa (capítulo 4.5.6). Dicho recubrimiento es bastante continuo en la zona central. No obstante, en los extremos se aprecia unos valores de resistividad más bajos que la “cortan” y se adentran en el depósito, indicando posibles zonas de infiltraciones en el perímetro de la balsa.

El segundo perfil (Fig 35b y d) se situó según la línea de máxima pendiente de la presa minera (Fig 17c), de forma que se pudiera apreciar la disposición del residuo sobre la ladera. Las resistividades obtenidas en esta nueva sección fueron similares a la anterior, pudiéndose detectar fácilmente el contacto entre la presa y el sustrato rocoso, observándose también la zona de transición del granito alterado. De este modo, se puede apreciar que la balsa presenta un grosor de residuo variable a lo largo del perfil, siendo sustancialmente menos potente en la zona alta (5-7 m) que en la baja (35 m). En superficie, se aprecia que la capa de recubrimiento presenta discontinuidades importantes. Destaca la parte más baja de la balsa donde las resistividades presentan valores por debajo de $10 \Omega \text{ m}$, presumiblemente a causa del grado de saturación del residuo, hecho que indica que en esa zona el aislamiento no está funcionando correctamente y se están produciendo infiltraciones del agua de escorrentía. Dentro del sustrato granítico, caracterizado por sus altas resistividades, aparecen unas áreas de baja resistividad, en torno a $50 \Omega \text{ m}$., que se asocian a zonas de fracturación y alteración en el macizo rocoso, ya que no hay constancia de la existencia de ninguna galería minera u otro tipo de estructura subterránea que pudiera causarlas.

En resumen, los perfiles realizados sobre la presa minera restaurada sirvieron para detectar las diferentes unidades litológicas del sustrato, así como la estructura interna de la propia balsa. Además, la tomografía eléctrica resultó útil para identificar el estado actual de las labores de restauración. En este sentido se advierte un proceso de degradado en la capa de aislamiento que recubre la balsa, detectándose diferentes vías de infiltración. Por otra parte, como era de esperar, no se aprecia ninguna capa aislante entre los residuos de la presa y el basamento granítico que aparece sustancialmente alterado en los primeros metros, por lo que se puede afirmar que toda la estructura se encuentra sobre unos materiales que tienen un comportamiento permeable, favoreciendo la descarga de lixiviados desde la presa al río Guadiel.

A continuación, se describen los resultados obtenidos a partir de los dos perfiles realizados en la presa minera no restaurada (Fig 23), representados en la figura 36.

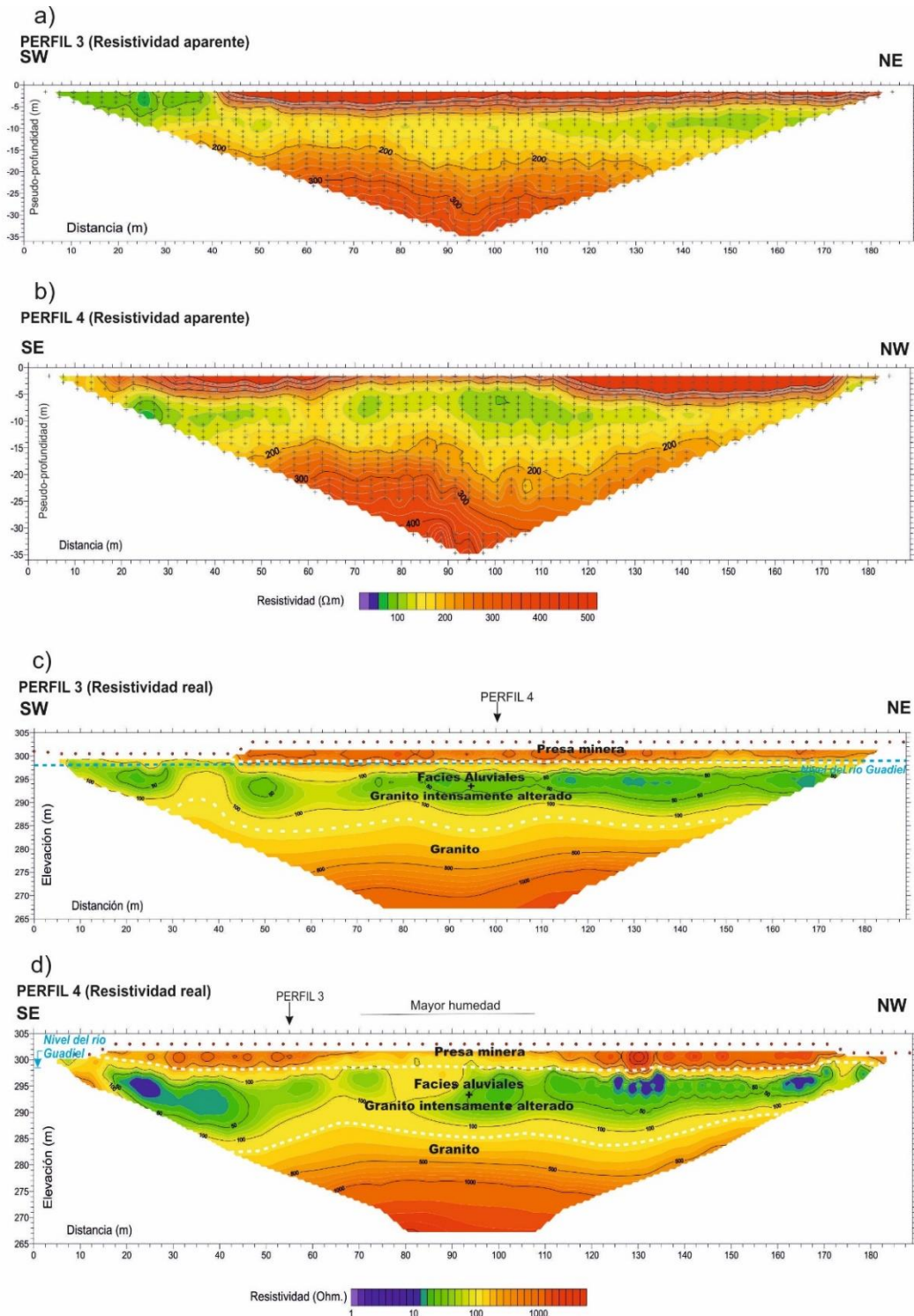


Figura 36. Perfiles de tomografía eléctrica (presa sin restaurar). La posición de cada uno de los perfiles aparece representada en la Fig 23.

En los perfiles 3 y 4 se aprecian tres unidades con diferentes propiedades geoelectricas. En la superficie existe una capa de 2 a 3 m de grosor compuesta por resistividades de entre 500 y 1.000 Ωm que corresponden al residuo acumulado en la presa minera, dispuesto sobre la terraza aluvial del río Guadiel que se detecta en el extremo SW del perfil 3, constituida por material lútfico con una resistividad mucho menor (entre 25 y 100 Ωm). En profundidad los valores de resistividad aumentan por la presencia del

sustrato granítico alterado hasta alcanzar la roca sana a 10-15 metros. En el centro de la balsa, donde se localizaba el sistema de drenaje de la presa, se aprecia una zona con resistividades más bajas que indican la acumulación de humedad debido a la ligera pendiente del terreno hacia el punto de descarga.

6.3.2 Georrádar

Una vez realizado el análisis por tomografía eléctrica se pasó al estudio de las presas mineras por medio del georrádar, para el cual se emplearon tres tipos de antenas, de 30, 100 y 250 MHz.

En el análisis de la presa restaurada (Fig 23), la antena de 30 MHz no alcanzó las profundidades esperadas, perdiéndose la señal a 10 m (Fig 37a), debido a la alta conductividad que presentan los residuos mineros. Sin embargo, dicha antena sí detectó el sustrato granítico en esta zona de cabecera de la balsa (perfil G4) a 7-8 m de profundidad (Fig 37b). La antena de 100 MHz (Fig 37c), con una mayor resolución, alcanzó los 7 m, lo que permitió reconocer la estratificación interna de la balsa derivada del sistema de recrecimiento de la misma. Finalmente, con la antena de 250 MHz (Fig 37d) no se superaron los 3 m de profundidad, pero sí mostró con buen detalle el tipo de recubrimiento empleado en la restauración y su estado actual, distinguiéndose las siguientes franjas (Fig 37d): la capa aislante de 30 cm de grosor compuesta por arcilla; la capa de drenaje compuesta por conglomerados (también 30 cm) y la capa vegetal de 80 cm. Tal y como se intuía en la campaña de tomografía eléctrica, estos estratos presentan discontinuidades asociadas a su deterioro.

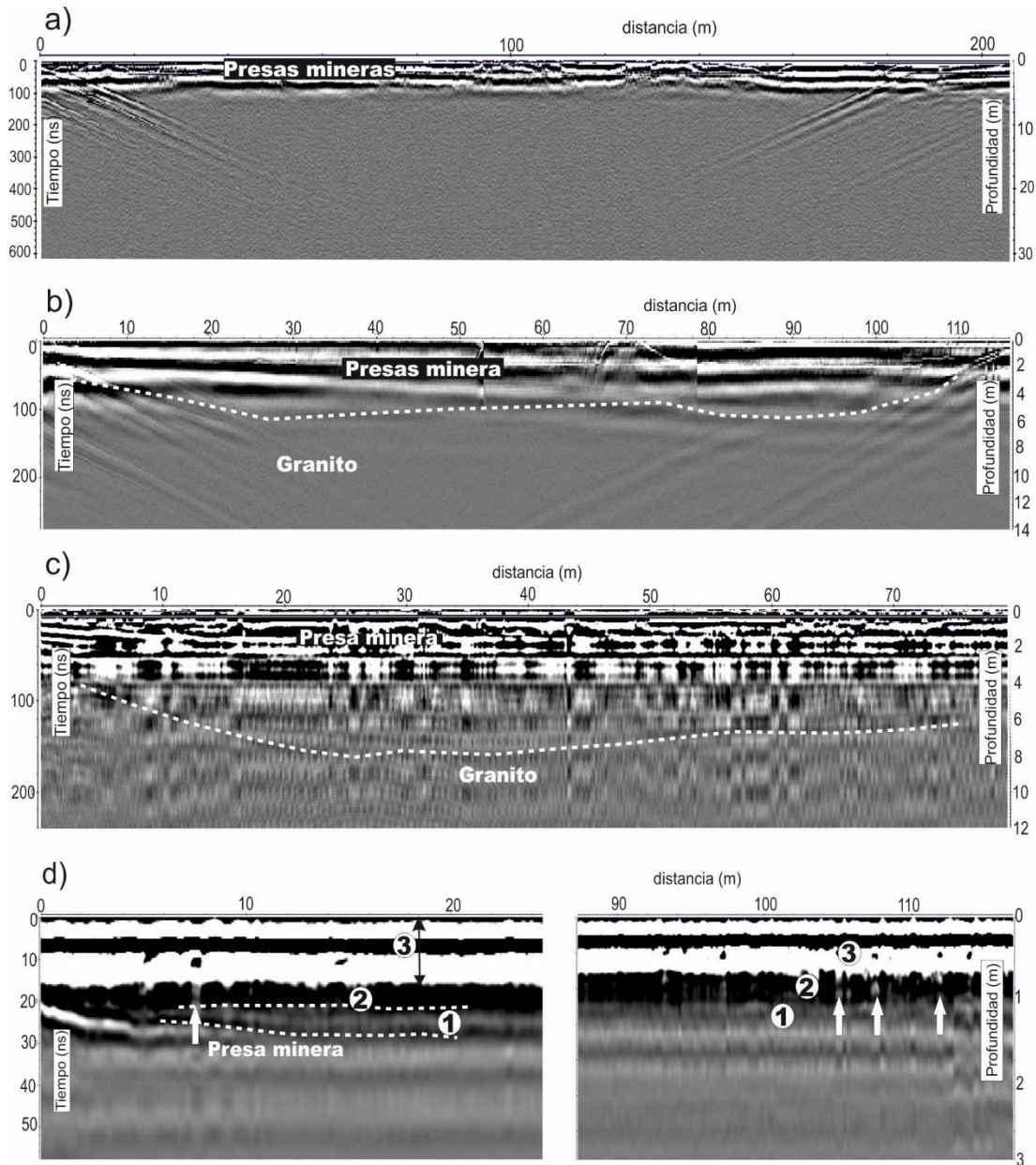


Figura 37. Presa minera restaurada: (a) detalle del radargrama obtenido (perfil 1) utilizando una frecuencia de antena de 30 MHz. (b) Detalles del radargrama obtenido utilizando frecuencias de antena de (b) 30 MHz, (c) 100 MHz y (d) 250 MHz (perfil G4). Usando la antena de 250 MHz, se pueden observar las capas de restauración: (1) nivel de sellado, (2) nivel de drenaje y (3) cubierta vegetal. Las flechas indican la falta de continuidad en el nivel de drenaje.

En el análisis de la presa no restaurada (Fig 23), tampoco se obtuvieron datos más allá de los 10-12 m de profundidad. En este caso los materiales de la balsa presentan una conductividad baja que favorece la propagación de las ondas electromagnéticas, si bien, la cercanía del nivel piezométrico, situado a 3 m de profundidad, interfiere en la señal perjudicando el análisis de estratos más profundos. La antena de 250 MHz fue la que más información aportó de la estructura interna de la presa minera y el contacto de la misma con el sustrato. En las figuras 38 a y b se pueden apreciar tanto el residuo de la presa minera (primeros 2 m) como la terraza aluvial, formada por lutitas. Asimismo se observa la disposición sub-horizontal de los sedimentos fluviales que contrasta con la progradación de las capas de residuo, cuya disposición se corresponde con el sistema de crecimiento perimetral mencionado anteriormente. En este sentido, el perfil

4 (Fig 38b) presenta una importante atenuación de la señal en la zona central de la balsa, coincidiendo como se deduce de la tomografía eléctrica, con una zona de infiltración con más humedad. Para confirmar esta circunstancia, se realizó un perfil de frecuencias, para lo cual se seleccionó la ventana de tiempo de 20 a 30 ns (1-1,5 m) (Fig 38c), detectándose una bajada de la frecuencia en el área central de la balsa que corrobora la existencia de una zona de infiltración.

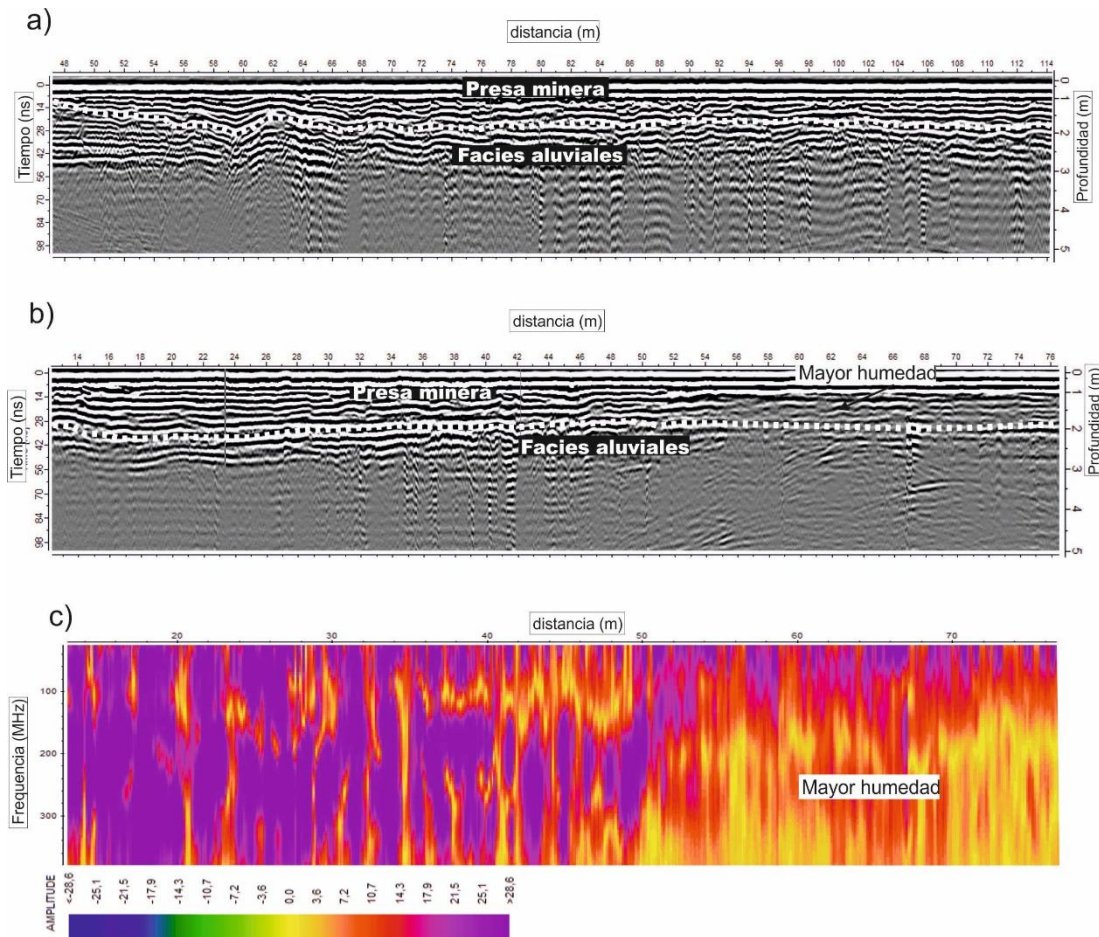


Figura 38. Detalle del georrádar utilizando una frecuencia de antena de 250 MHz en la presa minera no restaurada: perfil 3 (a) y perfil 4 (b). También se representan las amplitudes de frecuencia para 20-30 ns (d).

6.3.3 Hidroquímica

Antes de que se llevara a cabo la restauración de la balsa minera en 2012, las aguas del río Guadiel a su paso por la concesión del “Grupo Siles” presentaban unas facies sulfato-bicarbonatada cálcicas (Fig 39). Es decir, mostraban un alto contenido en sulfatos (130 mg L^{-1}) producidos por la oxidación de sulfuros en los residuos mineros (tabla 5). Las aguas también exhibían una alta mineralización, llegando a los $968 \text{ } \mu\text{S cm}^{-1}$ de conductividad, así como un importante contenido en elementos minoritarios y traza como Fe ($0,5 \text{ mg L}^{-1}$), Mn ($0,6 \text{ mg L}^{-1}$) y Pb ($38 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$) (tabla 5), todo indicativo de una significativa influencia minera en el curso fluvial.

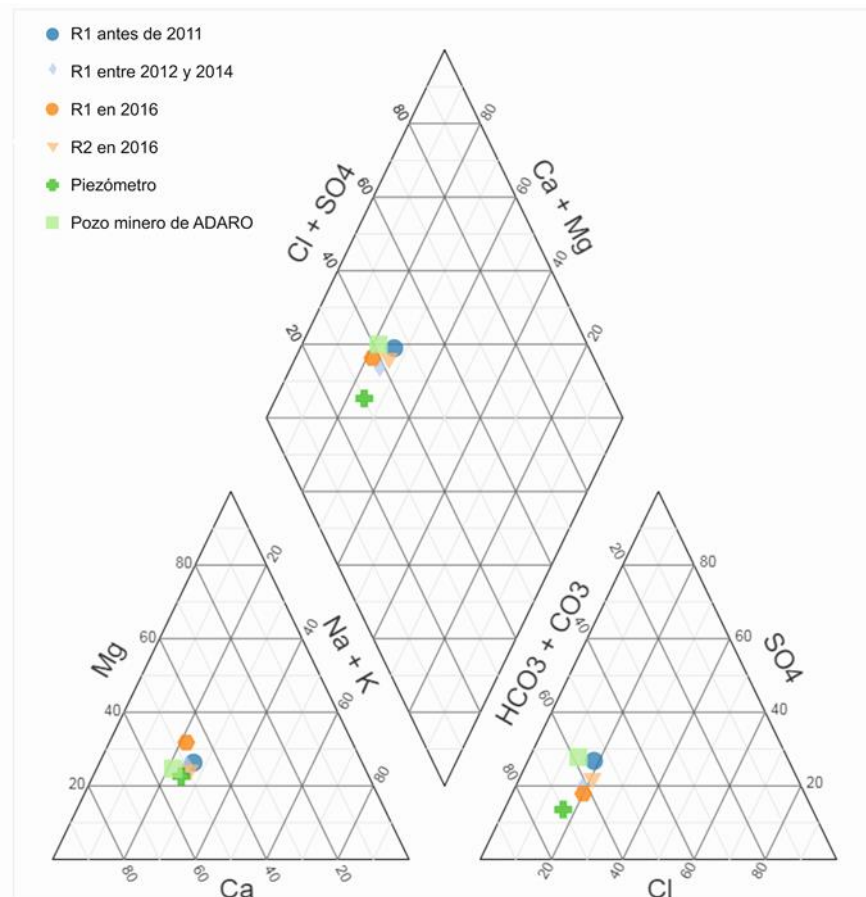


Figura 39. Diagrama de PIPER con las facies de las aguas en el área de estudio.

Tras la restauración de la balsa de finos de lavadero, las características hidroquímicas del río mejoraron notablemente, tal y como se puede apreciar en los muestreos realizados durante los años 2012 y 2014 (tabla 5). En dichos años las aguas presentaron una menor mineralización ($735 \mu\text{S cm}^{-1}$) y un pH superior (tabla 5). De la misma manera, el contenido en sulfatos se redujo hasta casi la mitad (69 mg L^{-1}). En el caso de los elementos minoritarios y traza, se aprecia una reducción de los contenidos en todos los elementos estudiados a excepción del As.

No obstante, las concentraciones de Pb seguían siendo altas, superando la normativa vigente para la máxima concentración media anual. De la misma manera, se detectaron valores puntuales de Mn ($0,6 \text{ mg L}^{-1}$), Fe ($0,7 \text{ mg L}^{-1}$) y Zn ($0,6 \text{ mg L}^{-1}$) cerca de la presa restaurada (muestra R1), que superaban las concentraciones medias previas a la restauración. Estos resultados indican que, a pesar del sellado de la presa minera, durante ciertas épocas del año, se generan drenajes que pueden incorporarse al curso fluvial, aumentando el contenido en metales y semimetales que aportan los suelos colindantes a la balsa restaurada, además de los flujos de lixiviados que se pueden estar produciendo desde las presas.

Tabla 5. Características físico-químicas de las aguas superficiales y subterráneas. Aparecen en negrita las concentraciones que superan los Máximos valores medios anuales (AA) de acuerdo con la Directiva europea 2008/105/EC, que establece normas de calidad ambiental relativas a la presencia en aguas superficiales de ciertas sustancias.

	Verano 2016					
	Río Guadiel - R1		Río Guadiel			
	2004 - 2011	2012 – 2014	R1	R2	Piezómetro	Pozo de Adaro
Cond. eléctrica ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	968	735	690	712	645	932
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	18,1	19	10,5	10,2	19,0	18,6
Ph	7,6	8,3	8,2	8,4	6,5	7,2
O ₂ disuelto (mg L^{-1})	8,7	11,5	8,9	10,5	4,3	4,0
Constituyentes mayoritarios (mg L^{-1})						
Ca ²⁺	96	78	66	71	66	102
Mg ²⁺	32	24	27	21	17	28
Na ⁺	58	42	34	40	34	45
K ⁺	6	5,3	2	6	3	3
Cl ⁻	67	48	53	55	32	45
SO ₄ ²⁻	133	69	65	81	36	126
HCO ₃ ⁻	345	272	287	269	236	337
Elementos traza ($\mu\text{g L}^{-1}$)						
Al	172	31	46	32	27	29
As (50 $\mu\text{g L}^{-1}$ AA)	8	14	26	13	30	13
Ba	256	169	226	202	204	137
Co	1,0	0,6	1,5	0,9	0,5	0,4
Cr (50 $\mu\text{g L}^{-1}$ AA)	2,6	0,7	1,5	0,5	0,7	10
Cu (40 $\mu\text{g L}^{-1}$ AA)	20	3,5	7	6	10	15
Fe	475	395	353	275	219	324
Ga	10	37	18	8	11	7
Mn	632	339	390	482	20	21
Ni (20 $\mu\text{g L}^{-1}$ AA)	31	3,2	5,0	2,8	1,7	3,5
Pb (7.2 $\mu\text{g L}^{-1}$ AA)	38	23	20	10	16	47
Rb	4	2	2	2	8	8
Se (1 $\mu\text{g L}^{-1}$ AA)	1,4	1,2	1,5	1,6	1,4	2,6
Sr	428	256	290	243	288	460
Zn (300 $\mu\text{g L}^{-1}$ AA)	218	161	201	147	148	198

En 2016 se llevó a cabo una nueva campaña a fin de cotejar los resultados obtenidos a partir de la prospección geofísica en las presas mineras con la calidad de las aguas en el entorno (tabla 5). Se analizaron las aguas subterráneas del pozo de Adaro y el piezómetro, situado entre el cauce fluvial y la presa restaurada, así como las aguas superficiales del río Guadiel en el punto R1, próximo a la presa restaurada y el R2, situado aguas abajo de la segunda balsa minera.

Las aguas del pozo minero mostraron una facie bicarbonatada-sulfatada, con una conductividad superior a $900 \mu\text{S cm}^{-1}$, elevadas concentraciones de Fe (0.3 mg L^{-1}), Pb (0.05 mg L^{-1}), Sr (0.5 mg L^{-1}) and Zn (0.2 mg L^{-1}) y un pH neutro (7,2). El incremento del contenido en sulfato de las aguas en este contexto hidrogeológico está asociado a los procesos de oxidación de los sulfuros metálicos del cortejo filoniano.

Aunque, en buena lógica, este fenómeno causaría la acidificación de las aguas, la existencia de materiales carbonatados en la paragénesis mineral del distrito neutraliza su efecto, provocando que los diferentes pozos y galerías mineras de Linares presenten pH neutros, tal y como se indica en el apartado 3.6.

Por su parte, las aguas subterráneas muestreadas en el piezómetro presentaron una facie calcio-carbonatada y menores valores de conductividad ($645 \mu\text{S cm}^{-1}$) (tabla 5), características representativas de las aguas subterráneas en depósitos aluviales generados por la alteración de formaciones graníticas. En lo que respecta al contenido en metales y semimetales disueltos, como cabría esperar, este fue menor que el de las aguas del pozo minero a excepción del As ($13 \mu\text{g L}^{-1}$) y Ba ($137 \mu\text{g L}^{-1}$).

Por otro lado, en el muestreo llevado a cabo en las aguas del Guadiel (tabla 5), estas presentaron una composición de tipo bicarbonatado cálcico similar al periodo 2012-2014, con una conductividad cercana a $700 \mu\text{S cm}^{-1}$ y facies de tipo bicarbonatada cálcicas. Estas aguas mostraron un mayor contenido en metales disueltos que las del piezómetro, que para el caso de Fe, Mn y Ba, son incluso superiores a las concentraciones del pozo minero de ADARO. Asimismo, se observa un ligero aumento en la mineralización de las aguas entre el punto R1 y R2. Este hecho se asocia con un incremento del contenido en sulfatos aguas abajo de las presas mineras objeto de estudio. Del mismo modo, se aprecia un aumento significativo en el contenido de Mn, alcanzando 0.5 mg L^{-1} , un valor particularmente alto en comparación con las concentraciones de este elemento en el agua subterránea (0.02 mg L^{-1} , tanto en el pozo de ADARO como en el piezómetro), por lo que su origen debe ser otro. En este sentido, un estudio mineralógico previo llevado a cabo por De la Torre et al., (2012) en ambas presas, demostró que dicho elemento es muy común en ellas, por lo que el incremento de Mn, así como el aumento del contenido en sulfatos de las aguas del río Guadiel, procede del aporte de lixiviados al cauce desde las presas mineras estudiadas.

6.4 Discusión general

Los resultados indican una fuerte influencia de la actividad minera, mineralúrgica y metalúrgica en los suelos, sedimentos y aguas de las áreas estudiadas. De esta forma se puede ver cómo los suelos alrededor de la fundición de La Cruz y los sedimentos muestreados en el Arroyo de Baños presentan máximos en As (1.921 mg kg^{-1}), Cd ($214,8 \text{ mg kg}^{-1}$), Cu (7.083 mg kg^{-1}), Pb ($75.912 \text{ mg kg}^{-1}$), Sb ($253,9 \text{ mg kg}^{-1}$) y Tl (65 mg kg^{-1}), (ver tablas 1 y 3), valores que superan la normativa vigente para suelos destinados a su uso agrícola (Junta de Andalucía RD 18/2015), mientras que los contenidos en Ag (18 mg kg^{-1}) y Zn (6.263 mg kg^{-1}) superan la norma holandesa, más restrictiva que la autónoma para dichos metales (ESDAT, 2000).

Para As, Pb y Tl, las concentraciones medias exceden la normativa local, tanto en el Arroyo de Baños ($172-194 \text{ mg kg}^{-1}$ As; $10668-11081 \text{ mg kg}^{-1}$ Pb; $3,81-1,46 \text{ mg kg}^{-1}$ Tl), como en los suelos alrededor de la fundición de La Cruz (75 mg kg^{-1} As; 6.491 mg kg^{-1} Pb; $2,9 \text{ mg kg}^{-1}$ Tl).

El contenido en Pb merece mención especial, ya que supera lo indicado en ambas normativas (275 mg kg^{-1} , Junta de Andalucía RD 18/2015 y 530 mg kg^{-1} , ESDAT 2000) en las 100 muestras de sedimentos y suelos analizadas. Incluso, en algunos puntos cercanos a residuos mineros y de fundición, se han detectado

contenidos 50 veces superiores a la regulación autonómica, lo que determina la existencia de un posible riesgo para el medio ambiente y la salud humana.

Resumidamente, los resultados obtenidos en las tres zonas de estudio son:

En el Arroyo de Baños, la fundición de La Cruz y los depósitos mineros de la mina San Miguel situados en las márgenes del arroyo, constituyen los principales focos de contaminación por metal(oid)es. Cada uno de estos focos influye de forma distinta en la distribución del contenido en metales y semimetales de los sedimentos a lo largo del cauce, revelando diferentes mecanismos de dispersión en cada caso. De este modo, los contenidos en As, Cd, Sb o Zn detectados en la cabecera del arroyo, se asocian a la presencia de lixiviados al pie de la fundición producidos por el drenaje de aguas alcalinas enriquecidas en estos elementos, hecho que fue corroborado en el estudio realizado en la fundición de La Cruz y su entorno.

Por otro lado, las muestras recogidas aguas abajo de los residuos mineros y de flotación de la mina San Miguel localizados en ambas márgenes del arroyo, presentan contenidos especialmente altos de Ag, Cu y Pb. Estos enriquecimientos se relacionan con la dispersión mecánica producida por escorrentía superficial, con mayor impacto cuando ocurren episodios de lluvia torrencial que provocan el desbordamiento del cauce, como así se manifiesta en los contenidos ligeramente superiores observados en la llanura de inundación.

Con respecto a los suelos en el entorno de la Fundición de La Cruz, se han apreciado dos pautas para la dispersión de elementos traza. Una asociada al transporte mecánico de partículas con alto contenido en metal(oid)es y otro relativo a su dispersión en disolución por medio de lixiviados, como se ha mencionado anteriormente.

En el primer caso el proceso no es selectivo, de modo que los suelos contaminados, aunque presentan altos contenidos en metal(oid)es, mantienen la asociación de metal(oid)es original. En el segundo, la relación de metales y semimetales en suelo o sedimento estará influenciada por la capacidad de cada elemento para ser movilizado en dicha solución.

En el caso del transporte mecánico, se aprecian dos procesos diferentes. Uno asociado al arrastre de escoria durante episodios de lluvia con escorrentía y otro derivado de la emisión aérea de partículas desde las chimeneas en el interior de la fundición. El primer proceso tiene lugar en el depósito de escorias y se refleja en los altos contenidos de Ag, Cd, Cu, Pb, Sb, Tl y Zn del canal de drenaje perimetral (muestra 3.1). En este caso las concentraciones de los elementos disminuyen rápidamente aguas abajo del arroyo, estabilizándose los contenidos a unos 400 m. Por el contrario, en el segundo proceso por transporte aéreo, se aprecia un radio de influencia de la dispersión de los metal(oid)es ligeramente mayor, ya que alcanzan los 500 m en la dirección de los vientos dominantes N-NE desde la chimenea 1. En este sentido, cabe destacar que no se aprecia ningún efecto de la chimenea 2 localizada al norte de la fundición. Ello indica que la extensión del túnel de humos, con aproximadamente un kilómetro de longitud, facilitó la deposición

de las partículas transportadas en suspensión, a la vez que su altura (100 m) favoreció una mayor distancia de dispersión aérea, evitándose, así, una significativa contaminación de los suelos cercanos.

Con respecto a las balsas de finos de flotación del grupo minero Siles, se revela una notable mejoría de las aguas en el río Guadiel tras la restauración de la presa principal en 2011. A tenor de los resultados obtenidos, se comprueba que se han minimizado los procesos de arrastre de partículas durante los episodios de lluvia, gracias al encapsulado de la principal presa minera. Sin embargo, los datos recabados en las últimas campañas revelan que sigue existiendo un leve enriquecimiento del río en sulfatos, elementos minoritarios y traza a su paso por las balsas mineras. En este sentido, la campaña de prospección geofísica sirvió para revelar las causas de dicho aporte, como quedó de manifiesto en el estudio realizado con el georrádar con la antena de 250 MHz donde se constató la existencia de defectos en las capas de sellado que recubren la balsa restaurada. Este hecho queda corroborado por la Tomografía Eléctrica, que mostró la existencia de infiltraciones de agua en el perímetro y en la parte baja de la presa (Fig 39).

En el caso de la balsa minera no restaurada, el georrádar y la Tomografía Eléctrica revelaron la posible generación de lixiviados desde el centro de la balsa como vía preferente para el aporte de metal(oid)es. De esta forma, se puede indicar que en ambas estructuras mineras se apreciaron procesos de infiltración y generación de lixiviados, cuya descarga en el río Guadiel estaría asociada al aumento de contenido en sulfatos, elementos minoritarios y traza, tal y como se representa en la modelización de la Fig 40.

En definitiva, la estabilización y restauración de la balsa minera, aunque ha minimizado los efectos, no ha impedido que sigan produciéndose infiltraciones y lixiviados que continúan alcanzando el curso fluvial. No obstante, sí ha evitado el arrastre de partículas hacia el río, mejorando sustancialmente la calidad de las aguas.

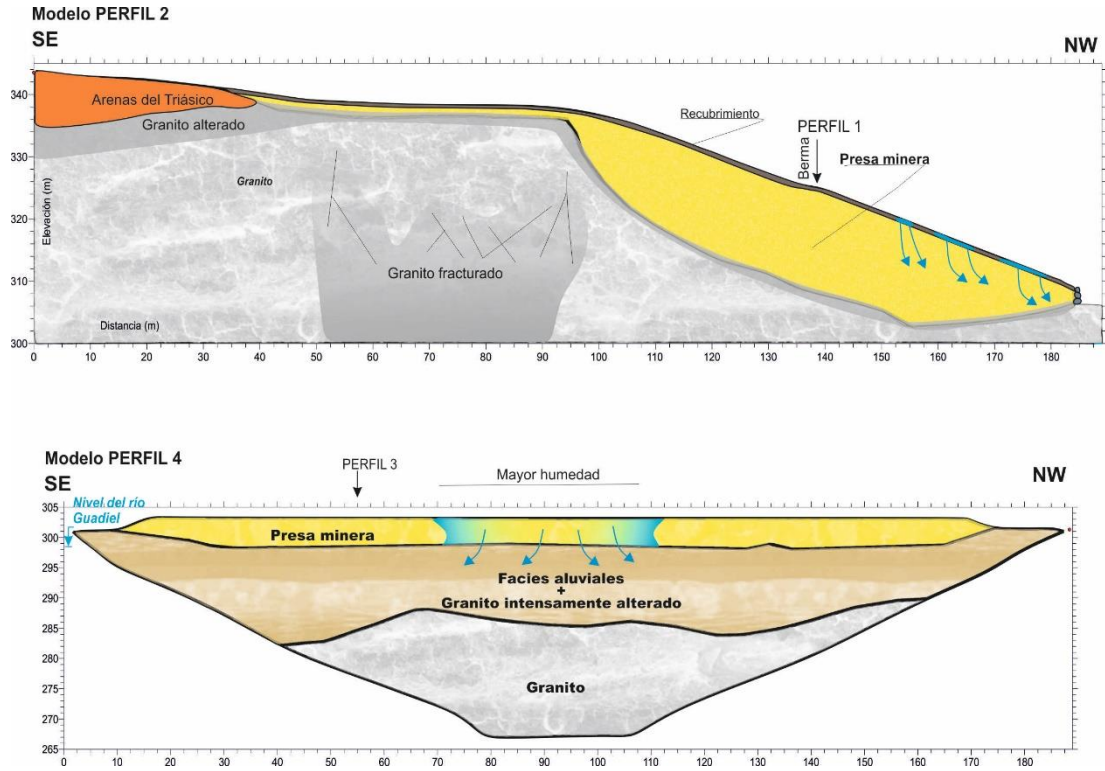


Figura 40. Modelización del interior de ambas presas mineras obtenidos en base a la interpretación de los datos adquiridos durante las campañas de georrádar y tomografía eléctrica.

7 Conclusión

La presente tesis doctoral sobre la aplicación de técnicas geofísicas y geoquímicas para la caracterización del riesgo ambiental en distritos mineros consta de varios artículos que conforman un estudio multidisciplinar sobre el análisis de la movilidad y dispersión de los metal(oid)es en una cuenca minera.

El estudio se plantea en el distrito minero de Linares, en el cual se han explotado durante siglos yacimientos de sulfuros metálicos, predominando la galena (SPb) dentro de la paragénesis mineral. Se considera que las conclusiones obtenidas y los protocolos de actuación ejecutados pueden ser extrapolables a otros distritos mineros asociados a la extracción de sulfuros metálicos. Se han estudiado tres entornos diferentes en el distrito; los sedimentos de un curso fluvial que discurre por el centro de la cuenca minera (Arroyo de Baños), los suelos que rodean la principal industria metalúrgica del entorno (fundición de La Cruz) y las aguas de un cauce influenciado por la presencia de residuos mineralúrgicos (río Guadiel).

Gracias al análisis de los suelos, sedimentos y las aguas del entorno minero, se detectaron diferentes mecanismos que determinan el alcance e impacto en el medio ambiente de los diversos tipos de residuos generados y almacenados bien por la extracción del mineral, por los procesos de concentración de la mena y por la posterior fundición y refinado del metal.

El estudio de los sedimentos del Arroyo de Baños, uno de los principales cauces fluviales del distrito minero de Linares, permitió reconocer dos pautas para la dispersión de elementos traza, una asociada al transporte mecánico de partículas con alto contenido en metal(oid)es y otra relativa a su dispersión en disolución por el aporte de lixiviados. En el caso del transporte mecánico, la dispersión de metales se produce por arrastre o suspensión en los episodios de lluvias con escorrentía superficial, encontrándose en los sedimentos altos contenidos de Ag, Cu y especialmente Pb. Este proceso es más intenso cuando las lluvias torrenciales ocasionan el desbordamiento del cauce, observándose valores ligeramente superiores en la llanura de inundación. El proceso no es selectivo, de modo que los sedimentos del arroyo mantienen la asociación de metal(oid)es original de la paragénesis mineral de los yacimientos de Linares. En contraposición, el drenaje de aguas alcalinas que se observan en los lixiviados al pie de la fundición, facilita la liberación de determinados metaloides tales como el As, Cd, Sb o Zn, elementos con mayor movilidad que el Pb y Cu en este tipo de entornos. Este hecho provoca que los primeros presenten altas concentraciones en los sedimentos del área de descarga que se mitigan aguas abajo, mientras que Pb y Cu tienen concentraciones relativamente bajas. Todo ello indica que se trata de una dispersión selectiva de los elementos, donde las características físico-químicas del lixiviado en su interacción con los diferentes metal(oid)es determinan su movilidad y el grado de concentración en los sedimentos.

Por su parte, el estudio de los suelos situados alrededor de la fundición ha permitido detectar un tercer mecanismo de dispersión de metal(oid)es por vía aérea, asociado a la emisión de humos de la fábrica con partículas metálicas en suspensión desde sus chimeneas. A diferencia del proceso de descarga de lixiviados al pie de la fundición, los resultados indican que el transporte aéreo de partículas genera una dispersión de elementos que mantiene la asociación de metales original, dándose un mayor contenido de Pb y Cu. Los contenidos totales en metal(oid)es medidos en los sedimentos y en los suelos analizados, indican que según

las normativas de suelos, tanto regional como la holandesa, existe un alto enriquecimiento en metales y semimetales en relación con los estándares de referencia establecidos. En este sentido, el estado de total abandono que sufren los diferentes residuos mineros, así como las estructuras mineras y metalúrgicas del distrito minero, favorece la dispersión de elementos tales como el As, Cu o Pb, por medio de los mecanismos definidos en esta tesis.

Con respecto al estudio llevado a cabo tanto en la presa minera restaurada como en la balsa no restaurada, mediante las técnicas geofísicas de la Tomografía Eléctrica y el georrádar, deja de manifiesto la utilidad de estas herramientas en la auscultación de este tipo de estructuras, lo que ha permitido conocer la disposición interna de los materiales depositados en las presas, la relación del residuo con el sustrato donde se apoya, las zonas de infiltración, así como el estado actual del recubrimiento de la presa restaurada.

Por otra parte, los datos obtenidos con la hidroquímica realizada antes y después de la restauración de la presa, sirvieron para apreciar la variación de la calidad de las aguas en el tiempo, evaluando, así, la eficacia de los trabajos de restauración de la misma. Con todo ello, se puede indicar que el recubrimiento de la balsa contribuyó a disminuir en gran medida su efecto adverso en el río, evitando el arrastre de partículas por escorrentía. No obstante, se sigue dando un proceso de infiltración y drenaje de las aguas desde la presa hacia el cauce. De hecho, metales como el Pb ($20 \mu\text{g L}^{-1}$) y Se ($1,6 \mu\text{g L}^{-1}$) continúan presentando concentraciones superiores a su máximo valor medio anual establecido en la Directiva europea 2008/105/EC ($7,2$ y $1 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente).

Los resultados obtenidos en la evolución de la calidad de las aguas en el entorno del río Guadiel, indican que un sellado bien ejecutado en las presas de finos de San Miguel, reduciría drásticamente el aporte de metal(oid)es al Arroyo de Baños. Sin embargo, esta medida correctora no sería totalmente eficaz para el control de la descarga de lixiviados en el caso de la Fundición de La Cruz, habida cuenta de que el recubrimiento de la presa de ADARO no ha evitado que se mantenga un drenaje de aguas de fondo desde la presa minera hacia el cauce fluvial. La eliminación de esta descarga de fondo requiere soluciones más complejas y onerosas como son la ejecución de muros pantalla o el diseño de una batería de sondeos para el control de lixiviados.

7.1 Futuras líneas de investigación

En todo caso, antes de realizar cualquier actuación preventiva para evitar nuevos aportes de metal(oid)es a los suelos y sedimentos desde los emplazamientos estudiados, sería necesario realizar nuevos estudios de especiación, mineralogía y movilidad de metal(oid)es que completen la información actual.

En esta línea se encuentran trabajando el autor de la presente tesis y el grupo de investigación del que forma parte. A día de hoy se ha analizado la biodisponibilidad y solubilidad de los diferentes elementos asociados a la actividad minera, mineralúrgica y metalúrgica en el Arroyo de Baños y los diferentes residuos situados en sus márgenes. En este último caso también se ha llevado a cabo la caracterización mineralógica de los

residuos, mediante difracción de rayos X y QUEMSCAN. Se ha tomado especial atención en los desechos situados en la Fundición de la Cruz y que provocan la descarga de lixiviados al citado arroyo.

Con toda esta información se espera poder llevar a cabo una evaluación de los posibles riesgos tanto al medio ambiente como a la salud humana en el entorno minero. Todo ello permitiría establecer medidas de remediación o recuperación más oportunas en los emplazamientos que se consideren como contaminados.

Conclusion

This thesis represents a multidisciplinary study focused on the mobility and dispersion of metal(oid)s in a mining district in three different situations; in a riverbed that runs through a mining sector, in the soils surrounding a metallurgical industry and in the waters of a riverbed influenced by the presence of mineralurgical residues. The study took place in the mining district of Linares, in which deposits of metallic sulphides have been exploited for centuries.

During the investigation different metal(oid)s dispersion mechanisms were identified that determine the spreading and impact caused on soils, sediments and waters. The main sources of contamination appear to be the wastes generated by extractive mining activity, as well as by the mineralurgical and metallurgical industries. The effects of these contamination sources and the different dispersion mechanism were appreciated in the three studied areas from the Linares mining district; the Baños Creek, the area of influence of the La Cruz Smelter and the Adaro flotation waste deposits and their surroundings.

In the study of the sediments in the Baños Creek, two different distribution patterns were detected; one associated with the mechanical transport of particles with high metal(oid) content and the other related to smelter waste leachates. In the case of the mechanical transport, the dispersion of metals occurs due to the water run-off during rainfall, giving high contents of Ag, Cu and especially Pb. This process is more intense when torrential rains cause the channel to overflow, observing slightly higher contents in the flood plain. The process is not selective, therefore the stream sediments maintain the original metal(oid) association of mineral paragenesis. In contrast, the alkaline water drainage produced at the foot of the foundry, facilitates the release of certain metal(oid)s such as As, Cd, Sb or Zn, elements with greater mobility than Pb and Cu in this type of environment. Thus this elements have their highest concentrations in the sediments from leachate discharge area, at the head of the creek, while Pb and Cu have relatively low concentrations. All this indicates that it is a selective process of distribution of the elements, where the physical-chemical characteristics of the leachate and the mobility of the metal(oid) is what determines its concentration in the sediments and not the mining paragenesis.

In case study of the soils located around the foundry made possible to detect a third mechanism of metal(oid) dispersion, associated with the emission of fumes that drag metal particles in suspension from the plant and its chimneys. Comparing it with the selective process of leachate discharge from the same, the results indicate that as in the runoff processes observed in the Baños Creek, the air transport of particles produces a dispersion of elements that maintains the original metal association, giving a higher content of Pb and Cu.

The comparison of the total metal(oid) contents of the analyzed sediments and soils with the regional and Dutch regulations shows that there is a high enrichment in metals and semimetals in relation to the established reference standards. In this sense, the total abandonment suffered by the different mining and metallurgical wastes and structures in the area, facilitates the diffusion of elements such as As, Cu or Pb through the dispersion mechanisms defined in this thesis.

Regarding the study carried out in the restored and unrestored mining dams with electrical tomography and georadar, it reveals the usefulness of the two techniques in the auscultation of this type of structures. This geophysical systems were able to obtain the necessary information to recognise the internal disposition of the materials deposited in the dams, the relationship of the waste with the substrate on which it rests, the infiltration zones, as well as the current state of the coating of the restored dam. In addition, the data obtained with the hydrochemical sampling campaign carried out before and after the restoration of the dam, served to appreciate the variation in the quality of the waters over time, thus evaluating the effectiveness of the restoration works of the same.

The coordinated interpretation of both geophysical and hidrogeochemical results indicated that the coating of the basin contributed to a great reduction of its adverse effect on the river, avoiding the dragging of particles through runoff. However, there is still a process of infiltration and drainage of the water from the dam to the channel, in fact, metals such as Pb ($20 \mu\text{g L}^{-1}$) and Se ($1.6 \mu\text{g L}^{-1}$) continue to present concentrations higher than its maximum annual mean value established in the European Directive 2008/105 / EC (7.2 and $1 \mu\text{g L}^{-1}$, respectively).

The evolution of the water quality in the surroundings of the Guadiel River after the Tailing dam restoration could indicate that a well-executed sealing in other similar deposits would drastically reduce their environmental impact. In the case study of the Baños Creek the sealing of San Miguel dam would greatly reduce its metal(oid) contribution to the stream sediments. However, this corrective measure would not be totally effective to control the leachate discharge from the La Cruz Smelter, considering that the coating of the ADARO dam has not prevented the maintenance of water drainage from the wastes towards the river. In this case, more complex solutions would be required, such as the execution of a screen wall or piles to control leachates.

In any case, before taking any preventive action to avoid new contributions of metal(oid) in the soils and sediments from the studied sites, it would be necessary to carry out studies of speciation and mobility of metal(oid)s along with mineralogical determinations. This data would give information about the bioavailability and accessibility of metal(oid)s in this type of environments. Therefore it would be necessary to perform an assessment of risks to the environment and human health. All this new work, would allow the establishment of more opportune remediation or recovery measures in this type of environments. The new studies of the author and his investigation group are advancing in this line.

Dispersion of metal(loid)s in fluvial sediments: an example from the Linares mining district (southern Spain)

Aceptado el 5 de mayo de 2018 en la revista *International Journal of Environmental Science and Technology*. DOI:10.1007/s13762-018-1687-x

Autores U. Cortada¹, M.C. Hidalgo¹, J. Martínez², J. Rey¹

¹Department of Geology, Linares Scientific-Technological Campus, University of Jaen, Jaén, Spain

²Department of Mechanical and Mining Engineering, Linares Scientific-Technological Campus, University of Jaen, Jaén, Spain

Abstract

A study of the trace elements distribution in sediments along the main watercourse of the Linares mining district (Jaen, Spain) was carried out. For this purpose, 56 soil samples were collected in the stream channel and floodplain. To obtain a geochemical characterisation of the soil, the pH, organic matter and the silt-clay fraction were measured and 33 elements were analysed. The results derived from these measurements were studied statistically and compared to the reference values for soils standards under two different regulations. This made it possible to recognise the dispersion patterns of the different metals and metalloids associated with the old mining activity of the district and to characterise the effects of the various pollution sources along the watercourse. An elevated Pb content was detected, which was associated with tailings ponds and waste rock dumps. Similarly, high concentrations of As in sediments were identified, which were associated with a smelter located at the headwater of the catchment area.

Keywords Fluvial deposits, Mines, Multivariate statistics, Polluted soils, Trace elements.

Introduction

The exploitation of mineral deposits involves a series of environmental alterations that, in many cases, can have very negative consequences (Bianchini et al., 2015; Duruibe et al., 2007). However, society's awareness in this field has developed very slowly, and the changes in regulations necessary to protect the environment have only been implemented in recent decades. Although new laws promote a more environmentally sustainable way of exploiting natural resources, in most cases, these modifications do not affect abandoned mines, which are currently some of the most important foci of pollution (Bundschuh et al., 2012; Ji et al., 2013).

Old mining districts generated a huge volume of waste (waste rock, floating sludge, smelter slag, etc.) which accumulated in the vicinity of the facilities without any corrective measures. As a result, they have contaminated the surrounding soil and nearby water bodies for decades after the mines' closure, and in many cases continue to do so. Numerous studies of soil and water affected by mining have been carried out in several countries, making it clear that this is a worldwide problem; various examples are mentioned below. Studies of metal mining in Korea by Chae Jung (2001, 2008) detected Pb and As concentrations in

soils 90 times greater than international soil standards for agricultural use; Zhou et al. (2007) carried out research into the methods of transporting and distributing metal(loid)s from polymetallic sulphide mines in China, and in particular, Wang et al. (2015) provided a summary on the last 83 years of mining activity in the Hejiang River watershed (in the southern region of the country). Gratton et al. (2000) studied contamination due to old Hg mines in the USA, Australia and Canada, finding that metals had a significant regional impact even 30 years after the mines had closed. Research on South American mines is especially relevant: Veado et al. (2006) highlighted the adverse effects of mines on plants and soils more than 400 km from the original contamination source in Minas Gerais (Brazil); Bundschuh et al. (2012) analysed the effects of As in the 14 South American countries with the most prominent mining histories and warned of very high As concentrations in water intended for urban use. In Europe, many studies relating to soil contamination have been conducted: Davies and Bailing (1990) found elevated concentrations of Pb, Zn, Cu and Cd in their study of northern Somerset (England); Herbert (1997) detected high levels of Cu, Fe, Ni, Pb and Zn while studying the effects of abandoned nickel mines on soil in the Dalarma region (Sweden); in Poland, specifically in the Upper Silesia region, soils exhibited high levels of pollution with Cd, Zn and Pb (Dudka et al., 1995; Mleczek et al., 2016). Moreover, in highly industrialised countries, such as Germany, the concentration of potentially toxic elements in soils affected by former mining and smelting activity is notable (Hurkamp et al., 2009; Scheinert et al., 2009). For instance, in the soils from the Ag ore mining district of Freiberg, concentrations over 12,000 and 3300 mg kg⁻¹ of As and Pb, respectively were found (Stockmann et al., 2013); in the Harz Mountains river floodplains (Central Germany), the exploitation of Pb–Zn vein-type deposits caused maximum concentrations of Cu and Pb of 30,000 and 10,000 mg kg⁻¹, respectively, in the sediment (Gäbler and Schneider, 2000).

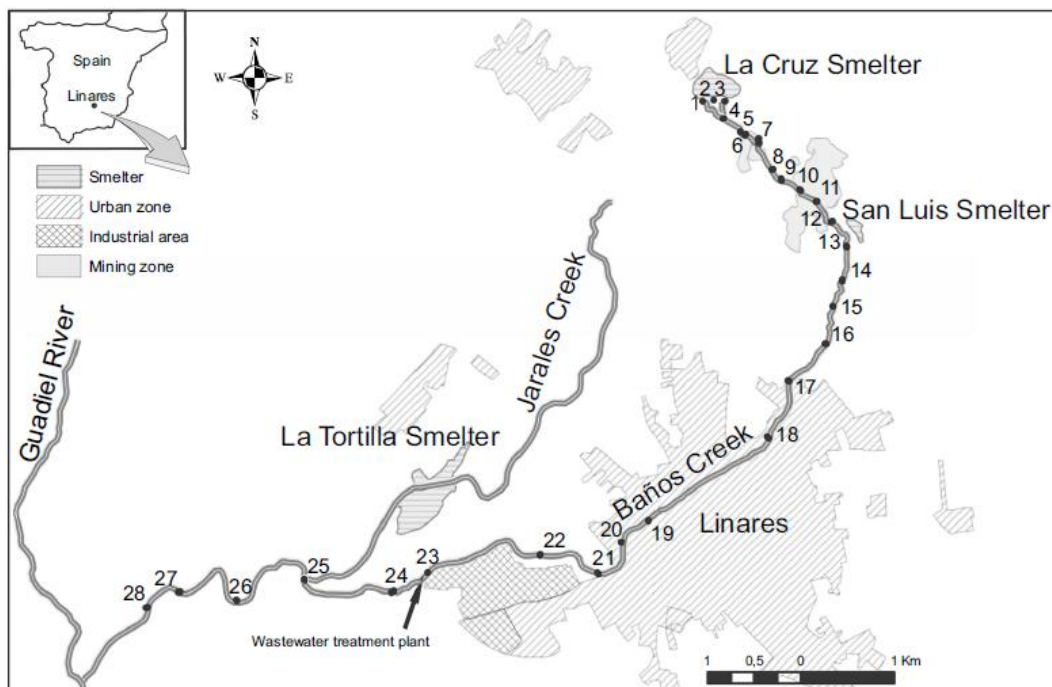


Figure 41. General situation of the study area with the locations of the sampling points and the distribution of potential sources of pollution

In Spain, numerous researches have detected high concentrations of heavy metals in soils associated with old mining districts in the following locations: Río Tinto (Chopin and Alloway, 2007; Chopin et al., 2003; Nieto et al., 2007), Almadén (Schmidt et al., 2013), Cartagena (García et al., 2001; Gómez-Ros, 2013) and Linares (Martínez, 2002; Martínez et al., 2008a and 2008b). The present study focuses specifically on the latter region (Fig 41).

The abandoned mining district of Linares (province of Jaen, southern Spain) is characterised by previous exploitation of vein-type deposits of galena (PbS). The paragenesis also includes other minerals, such as sphalerite (ZnS), chalcopyrite (CuFeS₂) and barite (BaSO₄) (Azcárate and Argüelles, 1971; Azcárate, 1977; Fontboté, 1982; Lillo, 1992). The abundance of these ores led to the development of significant underground mining activity for centuries, which produced a large amount of waste that was deposited near the mining centres (Gutiérrez-Guzmán, 1999). A minerallurgical industry was also established, leading to numerous gravimetric and flotation washing sites. This industrial activity generated waste rock containing medium and fine particles that was deposited in dump sites and ponds located around the concentration plants (Gutiérrez-Guzmán, 1999; Martínez, 2002). In addition, the metallurgical process developed its own solid, liquid and gaseous waste, which resulted in accumulations of slags near the plants.

Regional studies of soil pollution in this district detected elevated concentrations of Cu, Zn, Ag, As, Cd, Sb and Mn that were correlated with mining, minerallurgical and metallurgical activities. It is important to highlight the total Pb content (37,000 mg kg⁻¹) measured in soils near smelting slag dumps (Martínez, 2002). In addition, this element is closely associated with the exchangeable soil fraction, which is why, due to its bioavailability and high toxicity, it represents a real environmental risk for ecosystems and people in this mining district (Martínez et al., 2008b; Rojas et al., 2012).

Given this situation, it is important to identify the transport and dispersion mechanisms of contaminants in this and other mining regions. This study therefore focuses on sediments associated with the fluvial network of the mining district and, more specifically, with their main drainage watercourse, the Baños Creek (Fig 41). The aim is to determine the anthropogenic impact on the watercourse and its floodplain, characterising the extent of the pollution derived from mining activities and the different factors affecting it.

To that end, a geochemical study of trace elements in the soils was carried out in September 2015. Univariate and multivariate statistical techniques were applied, in addition to qualitative and quantitative evaluations of the amount of pollution. This allows groups and combinations of elements to be defined based on their natural or anthropic origin. In addition, the distribution patterns of metal(loid)s in the watercourse's central channel and the floodplain were compared.

Materials and methods

Study area

The Baños Creek (Fig 41) is located in the Linares mining district, which is situated in the central-southern Iberian Peninsula in the watershed of the Guadalquivir River. The climate of this region is characterised as

continental Mediterranean with mean temperatures that range from 7.2 °C in February to more than 28 °C in August. The average precipitation varies between 55 L m⁻² in the dry season and 438 L m⁻² in the wet season, with mean annual precipitation of approximately 650 L m⁻².

The region has two major geological groups of materials: a Paleozoic basement and a post-Hercynian sedimentary cover. The basement is composed of metamorphic rocks (predominantly phyllites interspersed with quartzite) and a granitic intrusion (Azcárate, 1977). Hosted in these materials, there are veins rich in sulphide minerals, such as galena, chalcopyrite and sphalerite, which were what led to the development of underground mining in the district.

The cover is composed mainly of Triassic sediments containing sand and clay levels. Over these layers, there are deposits of Miocene materials, which are mainly composed of marls interspersed with sands. The quaternary materials are limited to alluvial deposits relating to the fluvial network (Azcárate, 1977).

The Baños Creek, with a total length of 13 km, is a third order stream and flows into the Guadiel River, which is a tributary of the Guadalquivir River, the largest river in Andalusia. Due to the scarce precipitation, the upper part of the creek remains dry for most of the year, while in the lower part of the stream, the watercourse is constantly supplied with water discharge from the Linares wastewater treatment plant (WTP).

The hydrographical watershed of the Baños Creek has an area of 36 km², of which 60% is used for agricultural purposes, 3% is urban land and 7% (2.5 km²) is occupied by the remnants of old mining, minerallurgical and metallurgical activities (Fig 41).

The La Cruz smelter (1830 – 1986) is located at the headwater, and as the largest smelter in the district, capable of treating 65,000 t of minerals per day after its most recent expansion in 1977 (Gutiérrez-Guzmán, 1999). This industrial complex occupies an area of 112,668 m² and is now completely abandoned. Inside, it houses an estimated volume of 563,340 m³ of smelter slag, in which concentrations of Pb, Cu and As exceeding 22,890; 4235 and 302 mg kg⁻¹, respectively, have been detected (Hidalgo et al., 2014). At the base of those residues, there is a leachate discharge into the stream.

The San Luis smelter is located 2 km downstream from La Cruz. It is smaller (its surface area is 22,103 m²) and was only active for a short period of time (1890–1919) because of the social opposition resulting from its proximity to the city of Linares. It produced Pb and Ag at levels that reached 40 t day⁻¹ (Pb) and 3,600 kg day⁻¹ (Ag) in 1896 (Gutiérrez-Guzmán, 1999). The smelter slag has already been removed, and the land is now used for agricultural purposes.

From the head of the creek to the San Luis smelter, there are numerous mining dump sites and tailings ponds. These wastes come from several mining concessions; the most important of them were the Arrayanes and San Miguel mines, which were active until the 1960s (Gutiérrez-Guzmán, 1999). The waste rock dumps contain heterometric granitic materials, and the ponds are filled with residual material generated during the concentration of galena by means of flotation, with a total estimated volume of 1400,000 m³.

The city of Linares is 11 km from the source of the Baños Creek. It has a population of 60,290 (2014) and covers an area of 4 km². Wastewater from the city is treated in the Linares wastewater treatment plant and discharged into the creek 2 km downstream from the urban centre.

Finally, on the Los Jarales tributary stream margin (Fig 41). There is a smelter called La Tortilla, which produced Pb and Ag until 1969, when it was closed down. At the peak of its production (1911), it generated 23,265 t day⁻¹ of Pb and 8700 kg day⁻¹ of Ag (Gutiérrez-Guzmán, 1999). As with the San Luis smelter, its slag heap was removed during the years following its closure.

Sampling and analysis

The study involved the selection of 28 sampling points distributed along the stream of the Baños Creek, which were numbered consecutively starting at the source of the creek and ending at its mouth in the Guadiel River (Fig 41). At each point, two samples were collected, one from the channel (n 1) and another from the floodplain (n 2) to compare the distribution of pollutants in both sedimentary environments. This sampling method has previously been used by other authors studying fluvial sediments (Domínguez et al., 2016; Nováková et al., 2015).

A total of 56 samples were collected from the topsoil (first 20 cm) using a sampling screw auger with facing blades. To make each value as representative as possible, five samples arranged in a cross with a spacing of 1 m were collected at each point; these were subsequently mixed in a bag to form 1.5 kg of sediment sample. At point 20, granite substratum outcrops into the river bed so it was impossible to obtain sample 20.1

Once in the laboratory, the samples were adapted for analysis. The preparation consisted of drying, homogenisation, cutting, sieving and milling. The pH, particle size distribution and organic matter (OM) content of the sediments were analysed based on standards UNE-ISO 10390:2012, UNE 103101:1995 and UNE 103204:1993, respectively.

To determine total metal contents, the samples were classified using PVC sieves with 2-mm pores. Any fraction smaller than that size was milled in an agate mortar and then subjected to wet-path chemical attack in an open Teflon reactor with a mixture of 5 ml of HNO₃, 10 ml of HClO₄ and 10 ml of HF. The dry residue was dissolved with 5 ml of HCl and diluted with de-ionised water (Milli-Q 18.2 MΩ cm, Millipore Inc.) to 100 ml. For all the analyses, ultrapure acids at full concentration reagent grade were used (Merck, Darmstadt, Germany). The solutions were analysed by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) in the Acme Analytical Laboratories Ltd (an ISO 9002 accredited company) in Vancouver (Canada). As a quality control measure, the samples were analysed in duplicate and the accuracy was evaluated using blanks and high-purity certified standards. In this way, the validity of the analytical method was estimated by calculating the relative systematic error between the determined and expected values of standard materials: STD OREAS25A-4A and STD OREAS45E. The elements showed very low deviations: lower than 15% from the expected values.

The total concentrations of Ag, Al, As, Ba, Be, Ca, Cd, Cu, Co, Cr, Fe, K, La, Mg, Mo, Mn, Na, Nb, Ni, P, Pb, Sb, Sc, Sn, Sr, Th, Ti, Tl, V, W, Y, Zn and Zr from each sample were analysed (Table 1).

In 20 of the 56 samples, the Pb concentration was found to be greater than the maximum value permitted by the analytical method (10,000 mg kg⁻¹). In these cases, a portable X-ray fluorescence analyser (Niton XLT 792) was used for following method 6200 (US EPA, 1998). Three 60-s measurements were made for each of the samples, and the mean value was then calculated. This method has been extensively used and tested in studies worldwide (Kilbride et al., 2006; Peinado et al., 2010; Scheneider et al., 2016).

The reliability of the analytical results was therefore considered satisfactory for the purposes of this study.

Statistical Analysis

Univariate and multivariate analysis techniques were used to identify interrelationships and groupings, compare sets of data and finally to summarize the information to facilitate its subsequent interpretation. The mean, median, range, variance, and standard deviation (SD) were calculated for all the analysed elements. In addition, a further characterisation of the data was carried out with univariate kurtosis and asymmetry coefficients to test the normal distribution of the concentration values. Kurtosis characterised the elevation or flatness of the data distribution, compared to the normal distribution, while asymmetry defined the degree of skewness in the data in relation to the mean value.

A factorial analysis (FA) was performed to simplify the interpretation of the results and reduce the dimensionality of the problem. The aim was to explain the existing relationships between the original variables using a smaller number of underlying variables called “factors”. The maximum likelihood method was used to extract the factors, as this method is invariant to scale changes (Martinez et al., 2007). In order to guarantee the normal distribution of variables, logarithmic transformation was used. “Varimax” orthogonal rotation with Kaiser Normalization was applied, which resulted in factorial weights that were very high or very low, excluded intermediate values and, therefore, facilitated interpretation (Lee et al., 2006). FA has been widely used in applied geochemistry to identify pollution sources and to differentiate between natural and anthropic components (Facchinelli et al., 2001; Liénard et al., 2014; Ratha and Sahu, 1993; Martínez et al., 2008b).

Results and discussion

General Soil Properties

Fig 25 shows the results for the pH, OM content and clay-silt fraction in the studied sediments.

In general, as shown in Fig 25, the pH remained slightly acidic and exhibited little variation between the sediments found in the two environments (the channel and the floodplain). Genuinely alkaline sediments were identified at the head of the creek (near the La Cruz smelter), where the average pH was 10.

Although highly variable throughout, the OM content in both environments generally remained between 1.24% (first quartile, Q1) and 2.6% (third quartile, Q3) and exhibited similar trends, sometimes reaching high values (>2.6%) mainly in the lower half of the creek (samples 19, 21, 23, 25, 27 and 28) due to the influence of the urban centre of Linares.

The particle size varied from fine sand to clay. The clay-silt fraction, which is very important for the distribution of trace elements, predominated in most samples, with values between 23% and 49% (Q1-Q3, Fig 25) and was slightly higher in the floodplain.

In general, significant variations in the OM content and the relative clay-silt fraction were identified along the watercourse. However, the pH was very homogeneous with values close to 6, except for the alkaline soils at the head of the creek, where the influence of the La Cruz smelter leachates discharge zone was identified.

Trace Elements

The total concentrations of the 33 elements analysed in the 56 samples collected from the river channel and the floodplain are shown in table 6. The metal(loid) contents for the La Cruz smelter slag and the regional geochemical background (Martínez et al., 2007) are also included. Table 1 shows the results of the univariate statistical analysis which includes calculations of the mean, median, range, variance, SD, kurtosis and asymmetry.

For the discussion, the characteristic elements of the mineral paragenesis, namely Pb, Cu, Ag, As, Sb and Zn, were selected, in addition to Cd and Tl, which are of special environmental interest due to their high toxicity and their relationship with the mining and metallurgical industry (Gómez-González et al., 2015; Liu et al., 2016; Ettlér, 2016; Zhoy, 2007).

These elements exhibit means and medians that differ from each other in both the channel and the floodplain (Table 1). In addition, the range, SD and variance are very high, indicating that the contents being analysed are widely dispersed. Furthermore, asymmetry and kurtosis are highly positive due to the number of extreme values associated with the smelters, tailing dams and waste rock heaps.

Figs 27 and 28 show histograms, normality curves and box and whisker plots of the contents of Pb, Cu, Ag, Zn, As, Sb, Zn, Cd and Tl in the floodplain, where their concentrations are slightly higher than in the channel. The elements included in the mineral paragenesis exhibit asymmetric histograms with values that deviate from the normal line in the Q/Q graph. The box and whisker plots are also distinctly asymmetric. In this regard, Cd and Tl behave similarly to As, and exhibit many extreme values in the samples collected close to the La Cruz smelter (samples 2, 5 and 6). The statistical parameters thus indicate that the contents of these elements were not normally distributed along the creek, as is typical of regions subjected to strong anthropogenic influences (Martínez et al., 2007).

In general, the highest contents of the mentioned metal(loid)s appear in the upper part of the watershed (samples 1 to 14), where the highest concentration of mining wastes and La Cruz smelter are located (Fig 29 and Fig 30). Downstream, relative maximum concentrations are found in the river bed sediments. Those are related to San Luis smelter (samples 14.1 to 17.1; Sb and Zn) and an occasional waste rock heap (sample 22.1; Ag, As, Pb and Sb).

Subsequently, a detailed distribution of Cu, Pb, Ag, Sb, Zn, Sb, As, Cd and Tl along the stream channel and flood plain is shown:

Cu, Pb and Ag exhibit high concentrations in the drainage channel constructed at the foot of the La Cruz smelter slag dump at the headwater of the creek (753; 25,013 and 18 mg kg⁻¹, respectively, in sample 3.1). These high contents are not found in the flood plain (sample 3.2) indicating that there has been no overflow from the drainage channel. Due to the low mobility of these elements, by approximately 400 m downstream (samples 5, Table 6), their concentrations quickly decrease to 80; 1,805 and 2.6 mg kg⁻¹ (for Cu, Pb and Ag, respectively, in sample 5.1).

Table 6. Total concentrations of elements in the Baños Creek sediments. Reference values for the smelter slag and the geochemical background (Martínez et al. 2007) are also included. Contents exceeding the Maximum Allowable Concentrations (MACs) established by the regional government are in bold.

	Samples	Mo	Cu	Pb	Zn	Ag	Ni	Co	Mn	Fe	As	Th	Sr	Cd	Sb	V	Ca	P	La	Cr	Mg	Ba	Ti	Al	Na	K	W	Zr	Sn	Be	Sc	Y	Nb	Tl
Channel (mg kg ⁻¹)	1.1	0.7	59	2149	171	1.4	20	10	752	32300	1921	8.9	130	4.0	139	63	31400	310	31	37	7200	437	1950	48100	7920	21000	5.5	61.3	37.5	5	7	11.7	6.2	1.1
	2.1	0.7	38	1094	89	0.7	10	5	394	14600	226	9.6	97	2.6	13	37	1800	380	41	21	2300	384	1780	34200	3260	26000	3.5	53.1	6.3	4	4	11.4	5.6	1.2
	3.1	7.5	754	25013	3195	18.0	144	47	683	35100	319	21	230	31.5	147	167	6300	1360	68	108	4800	734	3520	90500	1450	17700	8.7	103	15.3	17	20	42.9	12.8	65
	4.1	1.6	149	7546	770	1.0	12	10	952	19100	774	6.9	79	6.7	73	31	8600	370	25	20	3800	1152	1000	22900	1950	12900	4.2	39.7	9.8	2	3	9.9	3.3	4.8
	5.1	0.6	80	1805	192	0.4	11	8	1169	16300	478	4.8	57	6.6	30	28	4300	280	22	24	1500	384	860	19400	1150	13000	3	28.1	3.6	3	2	6.9	2.4	5.9
	6.1	2.5	194	9027	148	2.6	24	15	2088	30600	345	9.8	96	2.1	24	60	4600	440	45	40	3200	1491	2130	41000	2780	18300	7.9	57.8	4.7	4	7	18.5	6.8	1.8
	7.1	1.2	441	7691	174	3.7	21	12	4063	24600	39	8.9	103	1.0	21	27	95100	540	32	10	10800	3097	1520	44600	7420	27400	3	29.7	6.9	2	7	39.7	4.7	1
	8.1	1.8	480	14830	144	4.6	24	20	2547	27200	42	12	95	0.9	19	84	28600	710	35	28	4700	2805	2010	51300	6770	23300	4.3	51.3	7.9	4	7	23	6.6	1.3
	9.1	2	582	16532	197	6.0	29	20	2694	28600	41	13	93	0.8	24	64	29100	630	50	25	4800	2056	3110	49300	3070	20000	5	75.2	8.8	3	9	27.8	8.8	1.3
	10.1	1.6	426	14243	178	5.5	31	28	2240	29900	47	11	85	1.3	31	74	7400	460	50	39	3200	1198	2590	41300	1700	18400	5.6	67	7.1	4	7	18.5	7.3	1.4
	11.1	0.9	831	17090	302	8.9	25	25	1866	22700	55	10	104	1.4	22	35	57200	520	34	15	7100	1081	1830	51200	7650	30300	2.9	36.7	12.4	<1	7	25.4	5.8	2.8
	12.1	1.9	1236	18365	149	7.7	21	22	2276	25100	53	12	94	0.7	28	41	49000	630	38	17	6800	2100	2240	53700	7380	29600	4	47.6	8.7	2	8	26.5	6.5	1.5
	13.1	1.6	440	9473	97	3.5	13	15	2117	21300	34	7.8	67	0.4	24	42	34200	410	26	16	5100	2255	1500	40000	5360	26500	3.3	30.5	5.5	3	5	18.4	4.3	1.2
	14.1	2.5	242	7077	2514	1.8	17	14	1067	29700	17	6.7	115	0.2	130	44	23700	420	19	25	7100	2116	1590	50600	6580	35100	6.1	35.8	23.2	3	5	12.6	4.5	0.9
	15.1	1.7	183	5516	1529	2.2	15	12	1155	22600	23	6.2	92	0.2	115	34	22600	390	16	20	5200	1852	1420	45100	6610	34100	4.8	29.1	24.8	3	5	11.6	3.8	1
	16.1	1.8	232	9202	779	3.6	13	13	1216	24000	27	8.7	106	0.4	65	40	28500	520	24	18	5700	1871	2120	50900	7910	33300	4.2	42.9	83.8	3	6	15.6	5.8	1.1
	17.1	1.2	127	3733	423	1.8	11	11	1048	16900	16	6.4	79	0.2	23	30	21200	390	18	16	4000	1234	1270	44400	7750	34800	3.1	26.6	7	3	4	10.5	3.6	0.9
	18.1	1.3	148	4574	104	1.4	24	15	760	30300	17	8	105	0.4	6	68	26800	830	26	45	5600	644	2750	51400	4410	26300	3.7	60.7	6.2	3	8	12.9	7.4	0.9
	19.1	1.3	171	8198	157	2.1	18	9	696	21900	22	8.4	203	0.3	13	44	44700	2050	31	36	6100	1090	1760	41900	3220	21900	4.2	47.3	31	3	6	13.7	5.0	0.7
	21.1	1	73	1622	215	0.9	17	7	420	17500	12	8.1	96	0.3	4	33	32300	1580	26	28	6300	619	1530	37100	5530	22600	2.6	40.8	8	2	4	10.5	5.1	0.8
	22.1	2.9	472	75912	84	13.5	14	8	279	16700	56	6.5	254	0.2	72	46	34500	3800	22	21	4100	1388	1240	34800	3330	22200	27	36.7	8.7	3	4	9.5	4.1	0.8
	23.1	1.1	77	5096	757	1.4	20	5	415	16500	15	7	97	0.3	9	29	27700	1700	17	39	4700	919	1470	38800	8270	30100	4.5	32	12.1	<1	4	8.7	5.0	0.9
	24.1	0.7	52	5482	94	1.1	11	6	365	14100	14	7.5	106	0.1	7	33	22800	640	24	20	3600	941	1590	33400	4330	22800	6	46.3	3.8	2	4	9	4.6	0.7
	25.1	1.5	142	9256	271	2.5	15	6	475	16600	20	6.8	149	0.3	28	36	35400	1600	24	24	4500	1886	1370	36600	5010	24300	6.4	39.7	9.4	3	4	11.8	4.4	0.8
	26.1	0.7	45	2145	137	0.8	10	6	399	14800	13	7.5	84	0.2	5	25	16100	750	20	16	3800	613	1420	40600	8180	31100	2.5	34.7	4.5	3	4	11.6	4.5	0.9
	27.1	1.1	48	3452	122	1.3	10	6	327	10700	10	4.9	73	0.2	6	20	14500	690	14	12	2400	620	1130	33500	6770	29600	14	22.3	4.2	2	3	6.4	3.2	0.7
	28.1	0.7	33	1906	109	0.6	7	4	291	10500	10	5.3	80	0.2	6	22	14400	550	14	10	2000	632	890	39400	9330	36000	4.9	20.1	2.5	2	3	6.9	2.8	0.9
	Flood plain (mg kg ⁻¹)	1.2	0.6	40	852	123	0.7	21	8	960	36400	1172	8.4	175	2.3	117	76	22400	480	43	48	7100	617	2070	58800	4850	31600	6.4	66.4	7.5	9	8	12.3	6.4
2.2		7.8	829	8761	6263	2.6	16	23	1177	45900	1824	8	185	39	131	46	30700	410	34	25	4800	448	1290	36700	7370	23900	7.8	55.4	64.3	3	5	13.3	4.0	2.3
3.2		0.9	110	1437	67	0.5	14	8	856	25400	19	8.7	56	1.0	8	42	1000	420	36	33	1900	393	2080	25400	1060	16400	5.1	60.6	3.6	4	4	12.5	6.0	1.1
4.2		2.2	95	2835	156	0.8	14	9	495	18300	599	9.5	76	2.4	39	41	1800	290	37	29	2300	452	2290	29500	1920	18100	3.9	65.2	6	5	5	11.3	6.4	2.8
5.2		1.4	201	3656	254	0.7	23	14	1169	27200	426	12	88	4.8	33	56	3000	390	53	44	3400	590	3050	39200	2480	19900	5.3	75.4	5.8	4	7	16.4	8.4	3.4
6.2		2.5	354	16785	822	6.0	38	27	1889	33200	683	11	174	7.2	63	73	21100	610	39	41	4800	1763	2420	47000	3480	22000	7.4	61.5	13.6	3	8	22.3	7.3	4.4
7.2		1.5	332	10866	229	4.2	21	11	2802	24200	37	9.9	98	0.9	20	35	57000	470	32	21	7000	2565	1600	41200	5700	22400	3.1	35.9	6.3	2	6	29.3	4.8	0.8
8.2		2.6	621	25027	180	9.8	32	22	4377	31900	47	13	105	1.3	32	91	22700	790	46	39	4700	3657	2550	58800	6030	24000	6.9	59.6	10.6	3	8	27.7	7.5	1.7
9.2		3.2	1161	38693	264	12.8	29	21	4482	36400	51	10	120	1.4	39	64	54600	450	55	30	6900	2675	2510	50600	3070	19500	7.4	59.5	15	3	9	32.1	7.1	1.7
10.2		1.9	647	27408	201	13.3	33	28	1363	27300	62	12	116	1.6	53	65	17200	510	53	33	4100	2086	2740	46500	3640	24200	5.9	68.2	12.7	3	8	20.9	7.6	1.5
11.2		1.6	683	15376	308	8.4	21	28	2550	28400	56	11	124	1.2	34	39	74800	580	33	19	9300	2026	2250	54700	8930	29000	3	42.4	35.2	2	9	30.2	6.5	2.5
12.2		2.2	609	23879	146	10.4	24	26	2080	31500	59	10	82	0.7	30	57	38600	430	38	29	5600	2181	2300	52400	4080	25500	6.2	53.4	10.7	5	8	22.4	6.5	1.6
13.2		3	917	37355	196	13.6	30	37	2691	27200	93	12	96	1.0	42	49	55700	680	40	17	7500	2468	2580	60300	6060	29800	4.8	46.7	13.3	4	9	29.1	7.5	1.8
14.2		2.1	557	22446	178	9.6	23	20	1699																									

Artículos Publicados

Table 6. Total concentrations of elements in the Baños Creek sediments. Reference values for the smelter slag and the geochemical background (Martínez et al. 2007) are also included. Contents exceeding the Maximum Allowable Concentrations (MACs) established by the regional government are in bold.

Samples	Mo	Cu	Pb	Zn	Ag	Ni	Co	Mn	Fe	As	Th	Sr	Cd	Sb	V	Ca	P	La	Cr	Mg	Ba	Ti	Al	Na	K	W	Zr	Sn	Be	Sc	Y	Nb	Tl
16.2	1.1	203	7019	236	2.4	15	12	1129	21400	21	8.8	91	0.3	18	42	25100	430	27	24	4900	1448	2120	47600	5850	28900	3.2	46.9	8.2	<1	6	14	5.5	1
17.2	1	152	5543	133	2.2	17	12	1041	27700	21	12	104	0.3	11	60	22900	730	30	24	5100	1101	2450	57900	7640	32000	4.1	58.5	6.6	3	8	19.4	8.6	1.4
18.2	1	113	1683	71	0.6	20	9	592	28300	17	10	81	0.3	3	60	10100	940	35	39	5000	603	2190	50200	2830	22800	6.1	65.1	3.7	3	7	13.9	7.2	0.9
19.2	1.4	198	9496	192	3.1	22	8	703	18300	22	9	189	0.5	12	37	43400	2750	29	31	4900	1212	1480	38500	4230	22500	5.9	49.2	18.1	3	5	12.2	4.8	0.8
20.2	0.8	33	1374	73	0.4	15	7	459	27600	21	11	169	0.2	5	57	28500	1350	44	34	6800	663	2080	52400	4160	28500	7.3	63.1	7	6	8	13.2	7.5	0.9
21.2	1.1	109	8252	217	2.4	17	7	580	20100	20	9.1	126	0.3	10	39	28800	2500	29	39	4800	935	1690	41700	5390	25000	4.9	50.1	12.4	2	5	11.4	5.7	0.9
22.2	0.7	76	4358	192	4.1	23	9	572	22900	16	8.5	152	0.3	6	48	42600	1600	27	36	5600	821	2030	45800	4440	24300	2.4	56.4	10.7	3	6	12.4	6.7	0.8
23.2	1.5	118	4335	801	2.9	19	8	663	20200	20	8.8	151	1.6	9	31	43200	2500	26	68	5100	1000	1610	42200	6170	23000	6.2	48.8	26.2	2	5	12.2	5.5	0.8
24.2	0.9	89	4882	183	1.5	21	8	595	23000	16	11	161	0.3	7	51	44500	1490	34	39	6900	780	2090	47700	3210	23900	4.1	64.9	7.6	3	7	13.5	6.6	0.7
25.2	1	114	6517	209	2.1	18	8	684	19400	16	8.6	116	0.4	11	42	30800	1140	25	34	5000	870	1910	37100	3710	22300	4.4	57.4	8.8	<1	5	12.9	6.0	0.8
26.2	0.9	50	2182	323	1.5	18	8	532	18100	13	11	86	0.2	4	41	4700	1140	37	36	3200	541	2340	41900	3880	28600	3.3	63.7	4.7	3	5	12.1	7.3	0.9
27.2	1.3	78	3321	272	1.8	15	9	503	15700	11	9.9	93	0.6	5	36	9100	2720	32	29	3200	574	2080	35200	4380	25100	13	54.4	7.1	3	5	10.4	6.2	0.8
28.2	1.1	123	7845	326	3.1	15	9	740	16800	20	8.9	94	0.9	15	35	19900	1380	30	30	4400	850	1630	37800	4950	24000	5.2	45.4	8.5	2	5	13.3	5.2	0.8
Smelter Slag	221	4235	22891	51280	19	42	106	2658	138903	303	9	280	31	191	104	21329	1435	73	45	5800	14853	3905	93400	1603	18300	9	112	384	3	4	27	15	0.7
Background	1.5	49	525	56	0.3	20	12	1795	33905	16	26	100	0.3	2.7	79	8868	735	72	52	4905	762	3409	65755	4132	28855	6	112	3.7	2	11.4	20.7	9	0.3

The presence of waste rock heaps and tailings ponds along the next 1.6 km (sampling points 8 to 14) lead to increases of Cu, Pb and Ag contents in both depositional environments. The concentrations in the floodplain show a greater increase than in the channel. Moreover, the contents in this part of the creek are higher than in the main tailings pond located near the stream (419, 19,914 and 12 mg kg⁻¹, respectively for Cu, Pb and Ag, Rojas et al., 2012). Downstream from the last mining waste deposits, their concentrations gradually decrease until 800 m in the channel and 1,000 m in the flood plain (Fig 29). This could be interpreted as the result of the easy mobilisation of Cu, Pb and Ag from the enriched tailings into the creek, especially during rainstorms that cause the stream to overflow. Along the lower half of the creek, downstream from the Linares urban centre, the concentrations of Cu, Pb and Ag are maximized in the channel (471; 75,911 and 14 mg kg⁻¹), due to a waste rock heap that is quite close to the watercourse (sample 22.1, Fig 29 and Fig 41).

Despite occasional maximum concentrations of Cu, Pb, and Ag related to the drainage channel from La Cruz smelter slag and the waste rock heap downstream from the Linares urban centre, the numerous mining dump sites and tailings ponds located in the first half of the creek seem to be the main source of these elements throughout the watercourse.

In the case of Zn, three peaks were detected (Fig 29). The first two are associated with their proximity to the La Cruz (3,195 mg kg⁻¹ sample 3.1; 6,263 mg kg⁻¹ sample 2.2) and San Luis (2,514 mg kg⁻¹ sample 14.1; 1,529 mg kg⁻¹ sample 15.1) smelters and the third is linked to the Linares WTM (sample 23). Along the rest of the creek, the contents vary little, which is attributed to high Zn mobility.

For Sb (Fig 30), the highest values occur in samples that are related to the La Cruz (131 mg kg⁻¹ sample 2.2; 147 mg kg⁻¹ sample 3.1) and San Luis (130 and 115 mg kg⁻¹ samples 14.1 and 15.1) smelters. Although Sb concentrations decrease in the Linares urban area, two relative maximums are detected downstream close to a waste rock heap (72 mg kg⁻¹ sample 22) and the La Tortilla smelter (28 mg kg⁻¹ sample 25).

The highest As concentrations (1,920; 1,171 and 1,824 mg kg⁻¹ in samples 1.1, 1.2 and 2.2, respectively) correspond to sediments deposited at the base of the La Cruz smelter's dump site in a leachate discharge area, with levels that are several times higher than the As content at the smelter dump site itself (302 mg kg⁻¹, Hidalgo et al., 2014). It then gradually decreases until reaching a value close to the local geochemical baseline, approximately 3 km downstream in the floodplain (sample 15) and 3.8 km in the channel (sample 17). This more rapid decrease in the floodplain is probably due to the lower current energy in this depositional environment.

The Cd and Tl contents of the sediments are related to the La Cruz smelter's area. The highest values (32 and 65 mg kg⁻¹, respectively) occur in sample 3.1, which was taken from the drainage channel in the slag heap that collects the surface runoff generated above it. As a result, it is reasonable to assume that the significant increases in the concentrations of Cd and Tl are related to particles transported by runoff. As with Cu, Pb and Ag, these high contents were not found in the flood plain (sample 3.2) due to the absence of any overflow from the drainage channel.

In order to reduce the number of variables involved in explaining the distribution of the metal(loid)s, a principal component analysis was carried out. In this way, four factors were identified for the channel and floodplain that explained 78% and 79% of the total variance, respectively (Table 2a and b).

In both sedimentary environments, the factors are divided according to the origins of their common elements. It was thus determined whether a factor was associated with mineral paragenesis related to metallurgical activity, of natural origin or linked to urban waste. However, the total variance explained by each of the factors and by the elements that composed them changes in response to variations in the transport and dispersion mechanisms.

In the channel (Table 2a), factor 1, which explains 44% of the variance, is related to trace elements that generally occur naturally in the region (Martínez et al., 2007), such as Ti, Th, Sc, Nd, La, Y, Zr, Ni, V, Co and Cr, and to major metals, such as Al and Fe. Factor 2 (which explains 17% of the variance), on the one hand groups As, Cd, Tl and Be, the first three being of significant environmental interest and associated with metallurgical activity (higher contents were measured in the vicinities of La Cruz smelter), and on the other hand, Na, K, Ca and Mg, which are major elements from the rock matrix, but show negative loadings. Factor 3 (which explains 10% of the variance) includes the elements of the paragenesis related to mining activity (Pb, Cu, Ba, Mo, Ag, Zn and Sn). Factor 4 (which explains 7% of the variance) groups P, Sr and W, the concentrations of which increase in response to urban activity (Table 6 and Fig 41) and in contrast to that of Mn, which has a negative affinity (-0.691).

In the floodplain (Table 2b), factor 1 (which explains 36% of the variance) groups the elements in the paragenesis related to mining activity (Pb, Cu, Ag, Y, Mn, Ba, Co and Cr). In this case, factor 2, which explains 18% of the variance, is associated with the natural components of the soil (V, La, Ti, Sc, Zr, Nd, Be, Th and Ni). Factor 3 (which explains 14% of the variance) groups Cd, As, Zn, Sb, Mo, Sn, Fe, Tl and W, which are associated with the smelters. Factor 4 (which explains 11% of the variance) encompasses mainly Ca, Mg, Al, Sr, Na, K and P, which are all major elements present in the mining district soils.

Therefore, two factors are assumed to be related to anthropogenic activity in both depositional environments: 2 and 3 in the channel, 1 and 3 in the floodplain.

Factors 3 in the channel and 1 in the floodplain represent the mineral paragenesis from mining waste. On the other hand, factors 2 in the channel and 3 in the floodplain are related to the metallurgical activity. Consequently Pb, Ag and Cu exhibit greater affinities with the former factors, relating to mining activities, while As, Cd and Tl are more predominant in the latter, as they have a metallurgical origin.

The clusters show differences between the two depositional environments studied – the channel and the floodplain – indicating that these elements were transported and dispersed through different fluvial processes.

It should also be noted that the factors used do not exhibit clusters similar to those found in other types of soils in the mining district (Martínez et al., 2007). This may be because in the Baños Creek, the dispersion

and transport of metal(loid)s are both mainly conditioned by the dynamics of the creek itself. However, at a regional level, aerial and mechanical transport mechanisms have a stronger influence.

Finally, with the aim of assessing the environmental and health risk present, the concentrations of Cu, Pb, Ag, Zn, Sb, Zn, As, Cd and Tl were compared to the maximum allowable concentrations (MACs) in soils, specified by two sets of regulations (Table 1): the first is the reference levels for “different land uses” established by the regional government (Junta de Andalucía, RD 18/2015), and the second is the Dutch soil standards (ESDAT, 2013), the latter being more restrictive for most of the analysed elements except Pb, As and Tl. The concentration values above both guidelines are assumed to be critical for the environment and human health (Elouear, 2016; Pekey, 2006).

Pb, As and Tl mean values exceed the MACs established by the Junta de Andalucía (Table 1) in the channel and in the floodplain. The Pb content is worth a special mention, as it always surpasses the intervention value established by the Dutch standard, which has a maximum of 530 mg kg⁻¹. At some locations associated with the La Cruz smelter, waste rocks and tailings ponds, the Pb content is more than 50 times the MAC established by the Junta de Andalucía in both depositional environments; in the channel (samples 3.1, 8.1, 9.1, 10.1, 11.1, 12.1 and 22.1) and in the floodplain (samples 6.2, 8.2, 9.2, 10.2, 11.2, 12.2, 13.2 and 14.2).

The Cu contents in the areas that are close to the mining waste deposits exceed both the regional MAC (595 mg kg⁻¹) and the Dutch standard (190 mg kg⁻¹) in the channel and the floodplain.

The As concentrations are higher than the MAC specified by both standards from the La Cruz smelter to 2 km downstream from it. Below this area, the values are somewhat lower than the intervention limits, except at a point in the vicinity of a waste rock heap and close to the urban centre (sample 22.1).

Ag is not included in the list of trace elements in the Andalusian directive, but it is taken into account in the Dutch guideline, which specifies an intervention value of 15 mg kg⁻¹. Only the Ag content of sample 3.1 (18 mg kg⁻¹) from the La Cruz slag heap drainage channel is above this limit.

Although the values for Zn are high, they are below the legal limit specified by the regional government (10,000 mg kg⁻¹) but not the limit defined in the Dutch standard for soils (720 mg kg⁻¹) which is exceeded in the La Cruz and San Luis smelters influence area and downstream from the WTP.

For Cd, the Andalusian and Dutch guidelines indicate intervention values of 25 and 13 mg kg⁻¹, respectively. Only two samples, both associated with the surroundings of the La Cruz smelter, exhibit contents that exceed those values (samples 3.1 and 2.2).

It is considered important to highlight the Tl concentrations identified in this study because it is a particularly toxic element (Vaněk et al., 2013) associated with Pb and Zn smelters (Liu et al., 2016). Its concentration exceeds the MAC for Andalusia (0.23 mg kg⁻¹) throughout the creek, but only surpasses the value specified in the Dutch standard (15 mg kg⁻¹) in the perimeter drainage channel of the La Cruz smelter (sample 3.1).

Therefore, according to both the Andalusian and Dutch MACs, the sediments from the Baños Creek represent a noteworthy risk for the environment and human health, due to the input of metal(loid)s from the mining and smelting waste deposits.

Conclusions

Sediments of the Baños Creek exhibit high average concentrations of Cu, Pb, Ag, Zn, Sb, As, Cd and Tl that exceed the local geochemical baseline. Throughout the stream, the highest contents of these metal(loid)s are related to former mining and smelting activities. The highest Pb concentrations are 75,912 mg kg⁻¹ in sediments from the creek's channel and 38,693 mg kg⁻¹ in soils from the floodplain. The maximum concentrations of As are 1,921 mg kg⁻¹ in the channel and 1,824 mg kg⁻¹ in the floodplain. For Tl, an element that has not previously been studied in this mining district, the highest contents were obtained in the river bed sediments and reached 65 mg kg⁻¹.

The main focal point of pollution is associated with the slags from the largest smelter (La Cruz), located at the head of the drainage network, and cause high contents of As, Cd, Tl and Zn and, to a lesser extent, Pb and Cu. The areas containing waste rocks and tailings ponds within 1.6 km of this smelter are the next most critical pollution source; they exhibit high levels of Pb, Cu and Ag and, to a lesser extent, As, Cd and Tl. Despite the elevated contents of Pb, Ag and Cu in both areas, significant attenuation can be observed as the distance from these sources of pollution increases.

The smelters from which the slag heaps have been removed (San Luis and La Tortilla) affect the stream to a lesser extent. However, the San Luis smelter maximizes the contents of Sb (130 mg kg⁻¹) and Zn (2,514 mg kg⁻¹) in the river bed sediments, and the La Tortilla smelter causes a slight increase in the contents of Pb, Cu, Ag, Zn and As downstream from its location.

The section of the creek that flows through the city of Linares exhibits the highest Pb content; 75,912 mg kg⁻¹, which is associated with a waste rock heap very nearby. The city itself is also a source of metals and semimetals; sample 23, which was collected near the outflow of the Linares WTM, exhibits relative maxima for the contents of Zn and Cd.

In general, the concentrations are slightly higher in the floodplain than in the channel sediments. Nevertheless, downstream from the principal pollution foci, the metal(loid)s contents decreased in a different way in each depositional environment. Below the La Cruz smelter, As contents decreased faster in the floodplain than in the channel. Additionally, downstream from the area containing waste rocks and tailings ponds, the contents of Pb, Cu and Ag decreased more rapidly in the channel than in the floodplain due to the higher input of particles during rainstorm events that causes the stream to overflow.

Regarding the results from the FA, two factors stand out: one relating to the mineral paragenesis of the mining waste and the other where metallurgical activity is the main source of pollution. Pb, Ag and Cu exhibit greater affinities to the first factor, while As, Cd and Tl are metallurgical in origin.

Throughout the creek, the average concentrations of Pb, As and Tl exceed the MACs established by the regional regulations, whilst the Pb content always surpasses the intervention value stipulated by the Dutch standard of 530 mg kg⁻¹. Moreover, at some locations associated with the La Cruz smelter, waste rocks and tailings ponds, the Pb content is more than 50 times higher than the regional MAC in both depositional environments. Those contents represent an important risk for the environment and human health in the Linares mining district. Further remedial measures should therefore be undertaken to restore the Baños Creek.

As a first step, the mechanical transport of particles from the main contamination sources to the watershed should be prevented. In this regard, slope stabilisation and covering of tailings ponds have proved effective in other areas of the Linares mining district (Cortada et al., 2017). However, this technique would not be definitive, as the metal(loid) content in the stream is already high. Further studies should therefore be carried out to design a viable remedial procedure, in which the bioavailability of the different metal(loid)s should be taken into account.

Impact in soils caused by metal(loid)s in lead metallurgy. The case of La Cruz Smelter (Southern Spain)

Aceptado el 8 de abril de 2018 en la revista *Journal of Geochemical Exploration*.

DOI: 10.1016/j.gexplo.2018.04.001

Autores U. Cortada¹, M.C. Hidalgo¹, J. Martínez², J. Rey¹

¹Department of Geology, Linares Scientific-Technological Campus, University of Jaen, Jaén, Spain

²Department of Mechanical and Mining Engineering, Linares Scientific-Technological Campus, University of Jaen, Jaén, Spain

Abstract

The old mining district of Linares (Southern Spain) was subject to intense Pb mining, minerallurgical and metallurgical activities for centuries, causing significant contamination of nearby soils. In this area the present study analysed the surroundings of the former lead smelter of La Cruz, where, in previous studies, soils with high metal(loid) contents were detected. To determine the intensity, spatial distribution and dispersion mechanisms of different trace elements, a geochemical prospecting campaign was designed in which 44 samples were collected from a 2.2 km² surface area around the smelter. Of the 33 elements analysed, nine metal(loid)s (Cu, Pb, Zn, Ag, As, Sb, Bi, Cd and Tl) were found to have a high enrichment factor (EF). These elements show mean concentrations of 672, 6491, 464, 2.8, 75, 20, 2, 13 and 2.9 mg kg⁻¹, respectively, values which largely exceed the levels of the environmental quality standards for soils established by both regional and European regulations. Multivariate analysis and geostatistical distribution maps enabled the most intensely contaminated areas to be characterised.

The results obtained indicate that the main contamination zone is related to the smelter itself, with two different dispersal mechanisms: the first is linked to the gases and dust emissions generated by the metallurgical processes, and transported by the prevailing winds, in Southwest-Northeast direction; the second is associated with the leachate produced in the smelter residues. Additionally, two other secondary foci are formed by tailings ponds and mining residues. The contamination areas are known to affect a residential zone near the old smelter installations and land located Northeast of these areas, where there is an olive grove. The results of this study should therefore serve as a basis for the adoption of corrective measures to minimize the adverse effects on the soil from the old mining-metallurgical activities.

Keywords Geochemical mapping, multivariate statistics, mining, smelter, contamination, soil.

Introduction

Mining-associated industrial activities are one of the main sources of contamination worldwide. In recent years, the technological improvements for the treatment of residues and the reduction of metal(loid) emissions into the atmosphere (Pacyna et al., 2009), as well as the implementation of new laws and norms regulating these facilities, have led to a better environmental quality in areas with high metallurgical activity

(Beavington et al., 2004; Douay et al., 2008; Ettler et al., 2005a, 2010; Lottermoser, 2005; Martley et al., 2004; Udachin et al., 2003; Williamson et al., 2004).

However, those regions exposed to old mining, minerallurgical and metallurgical industries that have not yet benefited from such improvements, still show high contamination levels even decades after the end of these activities (Domínguez et al., 2016; Kovács et al., 2012; Martínez et al., 2007a, 2007b, 2008a, 2008b; Rapant et al., 2006; Ren et al., 2015). As an example, the study carried out by Kierczak et al. (2013) found Cu, Zn, As and Pb concentrations of over 4000 mg kg⁻¹, 1500 mg kg⁻¹, 300 mg kg⁻¹ and 200 mg kg⁻¹, respectively, in soils contaminated by a 16th century smelter. Likewise, in the medieval smelting area of Mont-Lozère (France) (Baron et al., 2006), 95% of the soil's total Pb content was found to originate from those ancient factories, rather than more recent contamination sources. This problem is more acute in districts with strong mining and metallurgical activities during the 19th and 20th centuries. Hou et al. (2006) analysed both the concentrations and the isotope composition of Pb in soils of the Rouyn-Noranda region (Canada), where a large Cu smelter was established 50 years ago. This study found evidence of Pb contamination more than 116 km away from the facility in the prevailing wind direction. Furthermore, Kríbek et al. (2016) detected high levels of Pb, As and SO₂ in soils from the city of Tsumed (Namibia) near an important metallurgical industry: in this case, a notable increase of the Pb and As content was also found in the inhabitants' blood and urine. In Kosovo and in Macedonia, Sajn et al. (2013) and Stafilov et al. (2010) found high metal(loid) levels in soils situated in the prevailing wind direction from smelters. Other analyses, such as Wilson et al. (2004), identified smelting slag alteration and leaching processes as causes of soil acidification and contamination.

Although the emission of particles with high metal(loid) contents can cause high contaminant dispersion (Csavina et al., 2011, 2012, 2014; Ettler et al., 2005b; Kríbek et al., 2016; Sorooshian et al., 2012; Uzu et al., 2011), smelting slags are also associated with high pollution indices. These residues, produced during the fusion of minerals, usually contain high metal(loid) levels that can affect nearby soils by processes of alteration, leaching and mechanical transport of particles (Costagliola et al., 2008; Ettler et al., 2005a, 2005b; Lottermoser, 2005; Navarro et al., 2008; Piatak et al., 2004).

Given this problem, the aim of the present study is to identify the different sources and main dispersal mechanisms of trace elements in intensely contaminated regions. The study was carried out in the old mining district of Linares (Southern Spain, Fig 42), where a filonian complex rich in sulphides such as galena (PbS), chalcopyrite (CuFeS₂) and sphalerite (ZnS) has been exploited since pre-Roman times (Azcárate and Argüelles, 1971; Azcárate, 1977; Fontboté, 1982; Lillo, 1992). Between the decades of 1880 and 1920, this region was the main Pb producer worldwide, reaching a historic maximum of 144,000 t year⁻¹ in 1918 (Junta de Andalucía, 1986). However, during the second half of the 20th century, production fell, due to the high cost of underground mining and the low price of Pb. Those complications led to the closure of the last mining exploitation in 1991 (Gutiérrez-Guzmán, 1999).

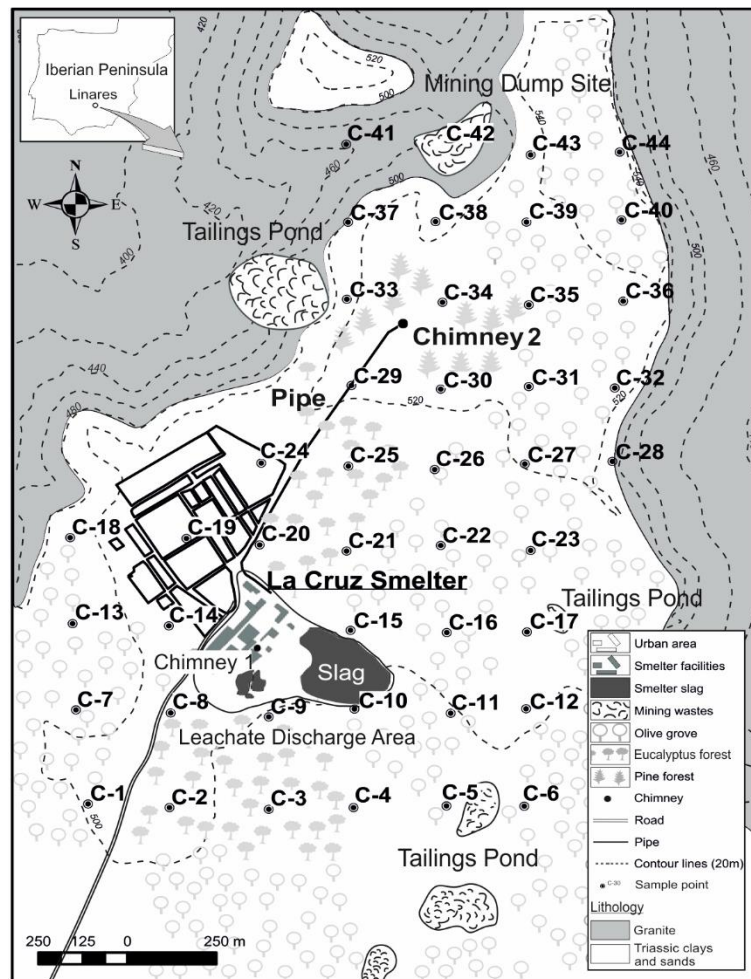


Figure 42. Sketch map of the study area, with the location of the soil sampling sites. The figure also includes the sector occupied by the La Cruz smelter, the location of the smelting slag, other mining wastes, the residential area, and the lithology of the study area.

In recent years, several studies have been undertaken to characterise the soils in the mining district of Linares (Martínez et al., 2007a, 2007b, 2008a, 2008b). These studies have enabled those areas particularly affected by the mining and industrial activity to be identified. In this regard, the zone around the old La Cruz Pb smelter is of particular note, due to its anomalous metal(loid) contents: the recorded concentrations were over 175 mg kg^{-1} for As and $35,207 \text{ mg kg}^{-1}$ for Pb (Martínez et al., 2007a, 2007b, 2008a, 2008b). Despite these high concentrations, the current use of these soils is significant: in the immediate surroundings, there is a residential area as well as intense agricultural activity, mainly olives. It is therefore necessary to carry out a detailed study to assess the metal(loid) content and dispersal mechanisms around the abandoned smelter. To achieve this objective, geochemical prospecting techniques were used in the field along with geostatistical models for the qualitative and quantitative evaluation of the results. Finally, we expect to establish guidelines and mechanisms for determining the distribution of metal(loid)s in soils, for application in other sites with similar problems.

Materials and methods

Study area

The study area is located around an old Pb smelter (known as “La Cruz”) in the Linares mining district (in the southern Iberian Peninsula, Fig 42). The climate of the region is Mediterranean continental, with average temperatures ranging from 7.2 °C in February to 28 °C during August. The mean annual precipitation is 650 mm, and the prevailing wind direction is Northeast, with mean velocities between 7 and 11 km h⁻¹. The topography is flat with a slight southward slope.

The soils in the study area consist mainly of Chromic Cambisols (Junta de Andalucía, 2005) composed of medium and fine-textured materials derived from Triassic clay and sand deposits. At the northern and eastern boundaries of the study area, Regosols are developed over a granite formation where sulphide-rich veins are embedded (Fig 42). These veins instigated the subterranean mining activity of this district.

Although the first industrial operations began in the 1820s, with production peaking between 1880 and 1920, the mining exploitation dates back to pre-Roman ages. The main minerals extracted were galena (PbS), chalcopyrite (CuFeS₂) and sphalerite (ZnS), in addition to silver sulphides and antimony sulphides, argentite (Ag₂S) and pyrargyrite (Ag₃SbS₃) (Azcárate, 1977).

The extracted minerals were treated on-site, leading to several gravimetric and floating separation washeries plus metallurgical facilities. Up to 42 smelter installations have been reported in the region; 22 of them were in the town of Linares. The La Cruz smelter was one of the largest facilities, occupying an area of 112,668 m², and was capable of treating 65,000 t of minerals per day after its final expansion in 1977 (Gutiérrez-Guzmán, 1999). The factory produced mainly Pb, although it had three other production lines for Cu, Zn and Ag. Opened in 1830, this plant was the last one to be closed, in 1993 (Figs 42 and 43a, archive photograph).

For the emission of gases and dust, the factory used several chimneys within the industrial site (chimney 1, Fig 42), which caused an unhealthy working environment both inside and in the surrounding area, and led to complaints from nearby farmers whose crops failed to thrive. For this reason, the company acquired the lands located Northeast of the smelter, where a pine and eucalyptus forest was planted. Additionally, a new chimney 100 meters high was constructed, 1000 metres to the north of the smelter. This structure was connected to the facility by a smoke conduction system (chimney 2, Fig 42). The long path of this system promoted the deposit of particles transported in suspension, and thus reduced their emission into the atmosphere. During the technical shut-downs of the smelter, the tunnel was accessed to extract all deposited materials, which contained large amounts of Pb and other metals. When activity was discontinued in the 1990s, the industrial installations were dismantled, and the smoke conduction system was destroyed.

The solid residues produced during the smelting process were stored on the ground surrounding the factory. Currently, 1.3 x 10⁶ m³ of slag is still located in this area (Fig 43b). Furthermore, the liquid residues generated in the process were collected in a pond. Nonetheless, losses occurred via leachates, flowing close

to the slags and the industrial site itself, which are still visible today (Fig 42 and Fig 43b, c and d). To control these leachates, the company purchased the land bordering the southern part of the factory, where a series of ponds were excavated and arranged as waterfalls. To promote the evapotranspiration of leachates, a eucalyptus forest was planted in this zone due to its capacity to absorb water and to grow in degraded soils (Pyatt, 2001).

In the northern part of the study area, there are two mining waste deposits, one containing residues from gravimetric and flotation washeries, the other comprising mining residues. Currently, around the old smelter, 40% of the soil is used for agriculture (olives), and 23% is covered with eucalyptus and pines. Additionally, there is a recently constructed residential neighbourhood in the western part of the facility. This was built extremely close to the La Cruz smelter (Fig 42 and 43a).



Figure 43. Pictures from the study area. a) Archive photograph showing the La Cruz smelter. b) Recent aerial view of La Cruz smelting slag. c) Wall surrounding the smelter facilities and leachates discharge at the foot of the slags. d) Leachates flowing from the facility drainage and precipitates generated by their evaporation. e) Sampling soils with an Auger tool. The big smelter chimney can be seen in the background.

Sampling and analysis

A total of 44 samples were collected from a 2.2 km² area around the La Cruz smelter. The samples were arranged in a square grid at intervals of 250 m (Fig 42).

The first 20 cm of soil were taken using a sampling screw auger with facing blades (Fig 43e). To make the values as representative as possible, five subsamples were extracted from each sampling site. These were taken in a cross with a spacing of 1 m. The samples were subsequently mixed in a bag to form 1.5 kg of soil. This methodology has been used in previous studies (Martínez et al., 2007a, 2007b, 2008a, 2008b).

Once in the lab, the samples were prepared for their physical and chemical analysis. This preparation consisted of drying, homogenizing, quartering, screening through a polyvinyl chloride mesh with 2 mm aperture diameter and grinding. The pH values of the soils as well as the particle size distribution, carbonates and the organic matter (OM) content were analysed following the norms UNE-ISO 10390:2012, UNE 103101:1995, UNE 103200:1993 and UNE 103204:1993, respectively. For the determination of total metal(loid) concentration, the fractions smaller than 2 mm were ground in an agate mortar to 0.075 mm grain size and dissolved by a near total acid digestion (HNO₃-HNCIO₄-HF) for multi-element extraction. The solutions obtained were analysed using an inductively coupled plasma mass spectrometer (ICP-MS, Acme Analytical Labs, Canada). As a quality control measurement, the samples were analysed in duplicate and the accuracy was evaluated using blanks and high-purity certified standards. In each sample, the total content of 33 elements was analysed: Ag, Al, As, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, La, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, P, Pb, Sb, Sc, Sn, Sr, Ti, Th, Tl, V, W, Y, Zn and Zr.

In nine of the 44 samples, the Pb concentrations were higher than the maximum permitted by the analytical method (10,000 mg kg⁻¹). In these cases, a portable X-ray fluorescence analyser (model NITON XLT 792) was used, following the instructions of Method 6200 (US EPA, 1998). Three 60-second measurements were taken for each sample, and the mean was calculated.

Statistical analysis

Univariate and multivariate analysis techniques were used to detect interrelations and clustering patterns, as well as to compare datasets and summarise the information to improve data analysis. Additionally, the enrichment factor (EF) was calculated to assign a value for the degree of anthropogenic influence for each metal(loid), as performed previously in other regions with similar problems (Chester et al., 1999; Kartal et al., 2006; Lu et al., 2009; Yongming et al., 2006).

The enrichment factor was calculated using the formula suggested by Loska et al. (2004). This equation compares the total concentrations obtained (C_x) for the selected metal(loid) and a reference element not influenced by anthropogenic activities, such as Sc (Quevanviller et al., 1989; Reimann and De Caritat, 2000; Schiff and Weisberg, 1997), with the local background, defined as the background values for soils derived from Triassic sands and clays of the Linares mining district (Martínez et al., 2007a). In the cases

of Bi and Tl, the local background was unknown, so mean concentrations for generic soils of 0.2 mg kg^{-1} for Bi (Bowen, 1979) and 0.29 mg kg^{-1} for Tl (Tremel et al., 1997) were used.

$$EF = \frac{(C_x/S_c)_{sample}}{(C_x/S_c)_{Background}}$$

To simplify the explanation of the group of observations, reducing the problem's dimensionality, a Principal Component Analysis (PCA) was carried out, aiming to explain the relations between the original variables through a lower number of important complex variables, known as "Principal Components" (PC). In order to ensure that all variables contributed equally to the analysis, the measured data was standardised (Mil-Homens et al., 2013). For the orthogonal rotation, the varimax method was used and, according to Kaiser's criteria, the eigenvalues above one were retained. This method means that the component loadings assume very high or very low values, excluding the intermediate ones, hence facilitating their interpretation (Lee et al., 2006). The contribution of each PC was calculated for each sampling point (PC scores), identifying the influence areas of each component. Principal Component Analysis has been widely used in geochemical analysis for the identification of contamination foci as well as for the differentiation of natural and anthropogenic sources (Facchinelli et al., 2001; Krřbek et al., 2016; Liénard et al., 2014). Statistical analyses were conducted using SPSS 19.0 for Windows.

In order to obtain the distribution maps of the analysed metal(loid)s, the ordinary Kriging interpolation method was used (Liu et al., 2016; Menezes et al., 2016; Odeh et al., 1995; Zimmerman et al., 1999). This technique is based on using a variogram model to estimate the unknown contents. To evaluate the suitability of the method, the cross validation technique was used. This technique consists of removing the known points one by one, recalculating them using the Kriging model and then comparing the results. The variables with an asymmetry value higher than one were log-transformed to maintain the normality of the data and hence decrease the error.

Results and discussion

Trace elements concentration and soil characterisation

The univariate statistical analyses were calculated for the 33 elements studied, as well as pH, carbonate, silt/clay and OM content. The concentrations of those analysed elements that exceeded the Maximum Allowable Concentrations (MACs) established by the Andalusian guidelines (Junta de Andalucía, RD 18/2015) are shaded in grey on tables 3 and 7. Additionally, the values from the Dutch soil regulation (ESDAT, 2013) are included in both tables as an international reference. Regarding the local regulation, it is important to highlight that the maximum values obtained for Cu ($7,083 \text{ mg kg}^{-1}$), Pb ($36,547 \text{ mg kg}^{-1}$), As ($1,348 \text{ mg kg}^{-1}$), Cd (215 mg kg^{-1}), Sb (254 mg kg^{-1}), Tl (39.5 mg kg^{-1}), Co (135 mg kg^{-1}), and V (113 mg kg^{-1}) exceed the MACs. Moreover, the minimum concentrations measured for Pb (579 mg kg^{-1}) and Tl (0.5 mg kg^{-1}) are already above the limits established by this standard. The range of concentrations of Pb oscillates between 579 and $36,547 \text{ mg kg}^{-1}$, exceeding the Dutch regulation as well, even in the case of the

minimum values. These levels are higher than the concentrations detected in soils from similar mining districts with Pb metallurgical activity (Ettler, 2015). For instance, in the surrounding soils of the Janghang Cu/Pb/Zn smelter (Korea), the content of As, Cu and Pb were, respectively, 15 (441 mg kg⁻¹), 61 (590 mg kg⁻¹) and 1.4 (907 mg kg⁻¹) times lower than those from this study area (Bade et al., 2012). Furthermore, in the industrialised area of Sudbury (Ontario, Canada) the soil Cu (1,330 mg kg⁻¹), Pb (176 mg kg⁻¹) and Zn (67.5 mg kg⁻¹) maximum contents did not reach the same levels (Anand et al., 2003; Narendrula et al., 2013). In the same way, the area near the Avommonth Pb/Zn smelter (UK) (Nahmani et al., 2007) does not surpass the maximum Pb, Cu and Cd concentrations of this study. Nearby, also in southern Spain, the Tharsis metallurgical complex in Rio Tinto (Pb maximum concentration 24,820 mg kg⁻¹, Chopin and Alloway, 2007) and the Sierra Almagrera Pb facilities in Almeria (Pb maximum 21,500 mg kg⁻¹, Navarro et al., 2008) both present lower Pb concentrations. In contrast, other elements, such as Ni and Cr present lower concentrations in this study (Anand et al., 2003; Ettler, 2015).

The enrichment factors calculated from the mean concentrations obtained and the local geochemical background values are shown in table 3. In this regard, it must be noted that, according to Sutherland (2000), there is high (5-20) and very high (20-40) enrichment in the following elements: Cu, Pb, Zn, Ag, As, Sb, Bi, Cd and Tl (EF values of 24.2, 21.8, 14.6, 16.2, 8.2, 13.2, 15.3, 74.1 and 10.6, respectively). The first four metals are the main ores from the mining paragenesis (Azcárate, 1977) and were commercialised by the La Cruz smelter, while As, Sb and Bi were obtained during the melting and refining metallurgical processes of Pb. Cadmium and Tl, on the other hand, are associated with residues derived from mining, mineralurgy and metallurgy (Ettler, 2015; Gómez-González et al., 2015; Kovács et al., 2012; Liu et al., 2016; Zhou et al., 2007).

Table 7 shows the concentrations obtained for the nine elements with the highest EF in the 44 soil samples studied. As mentioned previously, Pb and Tl show values above the MAC in all the samples analysed. Samples 9, 15, 20, 22, 25, 26, 29 and 33 stand out for their As, Sb and Cd concentrations. The first two (samples 9 and 15) are located near the smelting slags, while samples 20, 25 and 29 are related to the smoke conduction. On the other hand, samples 22 and 26 come from an olive grove Northeast of the smelter, and sample 33 is located near a tailing pond.

The mean pH value of the study area is 6.8 (Table 3); the highest values are found around the smelter, especially in the southern part (sample 9 with pH 10.7), where there is a leachate discharge from the facility (Fig 42 and Fig 43c and d). In contrast, the most acid soils are at sampling points 23, 27, 31 and 35 (pH between 4 and 4.7, table 7), where the olive grove is located. The mean carbonate content is 250 g kg⁻¹ with a very homogeneous distribution throughout the study area. The content of silt and clay fractions oscillates between 20-114 and 0-350 g kg⁻¹ respectively. In this case, the highest values are distributed over the Chromic Cambisols with no specific pattern. Finally, the OM concentration is between 3 and 51 g kg⁻¹. Samples with a high OM content, of over 30 g kg⁻¹, are located Northeast of the smelter (samples 22, 24, 25, 26, 32, 36, 37, 38, 41, 43 and 44), South and West (samples 9, 10 and 14).

In general, the physicochemical characteristics of the analysed soils are quite homogeneous. Even so, there are zones with high OM and silt/clay fractions content that tend to increase the accumulation of trace elements: samples 9, 14, 22, 25, 26 and 37 have more than 300 g kg⁻¹ of silt and clay and over 30 g kg⁻¹ of OM (Table 7). Sample nine was taken in the leachate discharge zone; samples 22, 25 and 26 were taken from the Northeast of the smelter in the olive and eucalyptus groves, and sample 37 was taken from between the two dumps (Fig 42).

Table 7. Results obtained in 44 soil samples for total concentrations of the nine trace elements with the highest enrichment factor, pH, CaCO₃, silt-clay, and organic matter (OM). Maximum Allowable Concentrations (MACs) established by the regional government (Junta de Andalucía), the values provided by the Dutch soil standard and the local geochemical baselines for soils derived from Triassic materials are included. Concentrations above the reference values are shaded.

SAMPLES	Cu mg kg ⁻¹	Pb mg kg ⁻¹	Zn mg kg ⁻¹	Ag mg kg ⁻¹	As mg kg ⁻¹	Sb mg kg ⁻¹	Bi mg kg ⁻¹	Cd mg kg ⁻¹	Tl mg kg ⁻¹	pH	CaCO ₃ g kg ⁻¹	Silt/Clay g kg ⁻¹	OM g kg ⁻¹
1	31	608	23	0.209	4.8	2.6	0.3	0.4	0.66	6.6	220	50/149	3
2	123	983	66	0.439	7.5	2.6	0.4	0.2	0.52	7.1	310	50/347	7
3	85	1549	50	0.696	15.4	5.5	0.6	0.5	0.74	6.6	170	50/249	3
4	35	946	33	0.296	10.0	2.7	0.3	0.3	0.68	6.1	330	30/223	20
5	97	2992	84	0.891	18.8	4.8	0.5	1.2	0.72	7.0	230	45/200	5
6	147	2818	150	1.049	15.2	6.0	0.6	0.5	0.62	7.7	270	50/198	15
7	319	2460	144	1.192	19.1	21.2	0.8	1.0	0.67	7.7	250	64/218	17
8	1700	7805	193	5.067	21.7	17.6	2.5	0.7	1.05	8.0	420	50/210	5
9	221	5250	1375	2.804	1318	253.9	2.5	60.0	1.54	10.7	270	25/349	32
10	79	2136	149	0.889	23.7	13.4	0.8	1.9	0.91	6.6	230	40/185	51
11	42	978	46	0.32	12.7	3.8	0.5	0.7	0.74	7.3	210	40/245	19
12	57	1603	33	0.56	21.8	3.0	0.3	0.1	0.48	7.9	230	40/234	20
13	38	949	46	0.491	14.0	5.0	0.3	1.5	0.73	6.5	210	50/249	26
14	1291	14946	295	9.724	51.0	45.7	0.4	10.3	2.4	8.0	280	60/255	35
15	446	12946	765	5.417	87	75.0	4.1	181.2	32.86	7.9	260	50/200	13
16	68	1610	56	0.734	15.7	13.8	2.9	0.6	0.67	5.8	250	55/200	13
17	69	3523	96	0.799	10.0	4.7	0.4	0.5	0.55	7.8	270	70/253	19
18	40	1158	51	0.556	11.1	5.6	0.4	1.0	0.64	7.1	230	75/174	19
19	147	2694	134	1.13	17.7	6.2	0.5	1.5	1.36	8.0	220	70/205	14
20	264	6130	2738	2.465	75.8	15.9	0.7	7.8	4.77	7.7	100	35/254	13
21	137	4047	155	1.514	25.4	17.9	1.6	6.2	1.67	5.9	240	25/239	17
22	1541	15532	285	6.88	47.9	30.3	0.9	2.8	2.08	5.4	240	75/264	38
23	174	7916	96	2.994	32.4	22.5	2.9	1.1	1.12	4.7	230	55/249	21
24	259	3540	94	1.042	22.0	6.8	1.1	1.3	1.18	7.2	290	40/247	36
25	3104	36547	1296	15.771	255	51.6	1.3	18.0	5.09	7.5	290	100/250	50
26	4107	14111	635	7.894	68.5	22.5	9.1	1.0	2.34	6.6	240	59/237	39
27	105	3731	58	1.185	15.6	13.0	5.4	1.1	0.79	4.7	250	50/200	18
28	20	579	98	0.294	10.9	1.2	0.6	0.3	1.39	6.7	260	40/199	16
29	583	31755	2488	5.613	414.8	38.3	0.7	214.8	39.49	7.1	280	44/202	15
30	75	2251	68	0.707	21.6	4.5	4.4	1.3	0.8	6.7	240	79/159	22
31	41	1244	40	0.334	17.0	3.8	0.5	0.3	0.74	4.0	250	75/229	20
32	57	3134	87	0.913	23.2	10.3	0.6	3.0	0.99	6.4	250	80/155	32
33	5492	27741	5030	17.048	191.1	39.1	11.9	12.0	3.97	7.0	260	114/0	18
34	103	1667	113	0.763	36.3	5.6	0.9	2.5	1.39	6.8	220	60/275	15
35	68	3654	53	0.558	32.4	6.2	0.7	0.3	1.13	4.5	250	50/250	08
36	43	2091	39	0.501	19.1	4.6	0.5	0.2	0.76	5.1	220	100/175	31
37	172	2783	126	0.693	32.1	6.3	1.1	1.6	1.34	7.1	290	70/240	43
38	193	3222	158	1.126	25.8	5.9	1.2	1.5	1.13	7.0	290	70/155	42
39	57	1628	53	0.417	20.2	3.9	0.7	0.6	0.77	5.8	280	89/189	29
40	45	2044	37	0.438	21.2	4.7	0.5	0.2	0.85	5.7	240	80/170	24
41	679	6064	255	2.211	35.1	9.2	1.7	1.2	1.53	6.3	260	20/105	41
42	7083	32366	2447	15.557	116.7	65.3	8.7	8.5	3.68	7.4	290	90/350	19
43	84	1910	82	0.641	20.7	4.4	0.8	0.9	0.73	7.1	190	85/190	42
44	57	1945	78	0.442	23.0	5.2	0.6	1.8	0.97	6.5	220	60/165	49
M.A.C. Other land uses	595	275	10000	-	36	90	-	25	0.23				
Dutch soil S. Intervention lv.	190	530	720	15	76	22	-	13	15				
Background values	49	525	56	0.3	16	2.7	-	0.3	0.29				

Figure 31 shows the box and whisker plots for the nine elements selected due to their high EFs. The four metals obtained in the smelter (Cu, Pb, Zn and Ag) show a distribution different from normal, with a strong positive asymmetry that is also reflected in their high skewness and kurtosis values (Table 3). This result is due to the existence of maximum values (outliers) in samples located around the smelter and the smoke conduction system (samples 8, 9, 15, 14, 20, 22, 25, 26 and 29, Fig 42), or related to the presence of the tailings pond and a mine dump located to the North of samples 33 and 42.

Arsenic, Sb and Bi, elements extracted in the Pb refining process, show similar characteristics in the box and whisker plots (Fig 31), with several extreme values. Arsenic and Sb show asymmetry near five and kurtosis values of 28 and 32, respectively, while Bi shows somewhat lower values (2.71 and 7.25, respectively) (Table 3). For these elements, the maximum concentration levels are found close to the smoke conduction system and to the smelter, especially in the southern area where the leachate discharge occurs (sample 9, Fig 42). Cadmium and Tl show several extreme values, with positive asymmetry and kurtosis (4.3 and 17.8 for Cd; 4.4 and 19.2 for Tl, Table 3). Like As and Sb, the outliers are associated with the smelter area and the tunnel.

Thus, the high concentrations of As ($1,318 \text{ mg kg}^{-1}$), Cd (215 mg kg^{-1}) and Sb (254 mg kg^{-1}) in the southern part of the smelter are related to the leachates coming from the facility, which also cause the alkalisation of the soils. In this study, no acid soils derived from the sulphide mineral weathering processes were detected near the slag deposits or the tailings ponds. As suggested by Omanović et al. (2015) and Kovács et al. (2012), this could be due to natural neutralisation processes inside the wastes due to the presence of minerals that prevent acidification, or “acid-buffering” minerals, as calcite and silicates.

In general, the high concentrations of Cu, Pb, Zn, Ag, As, Sb, Bi, Cd and Tl near the La Cruz smelter, the smoke conduction system and the mining waste deposits, indicate that the elevated enrichment values of these elements are significantly related to the mining and metallurgical activity in the study area. Furthermore, the anomalous concentrations of these nine metal(loid)s have already been associated with Pb smelting activity in other studies (Li et al., 2011; Tembo et al., 2006; Villalobos et al., 2010; Zheng et al., 2007). Moreover, this association coincides with earlier studies in the mining district of Linares, where high contents of Cu, Pb, Zn, Ag, As, Cd were detected (Martínez et al., 2007a, 2007b, 2008a, 2008b). Nevertheless, this is the first study where total Bi and Tl concentrations have been analysed in the region. Thus, their presence in the area has not previously been related to the mining and smelting industry. Despite this, their high EF and toxicity, especially in the case of Tl, indicates that they represent a noteworthy risk in the mining district.

Principal Component Analysis

The metal(loid) distribution is described by the PCA. With this method, four Principal Components explaining 72% of the total variance were identified (Table 4).

The first PC explains 31% of the total variance. It includes the metal(loid)s present in the mining paragenesis of the district, with positive values for Mo, Cu, Pb, Zn, Ag, Ni, Co, Mn, Fe, Bi and W. The second PC comprises 17% of the total variance, and is related to naturally occurring trace elements such as Th, Nb, P, Ti, Ba, Sc and Y, as well as dominant elements in the soils such as Al, Na and K. The third PC explains 14% of the total variance, with highly positive values for As, Sr, Sb, and moderate values for Cd, Ca, Mg, Sn and Tl. This component comprises metal(loid)s that are sub-products of the lead-refining process (As, Sb and Sn), along with other elements such as Cd and Tl, which are considered highly toxic

(Nava-Ruíz and Méndez-Armenta, 2013) and are also associated with the smelter slag. Finally, the fourth PC explains 10% of the total variance and includes naturally occurring Cr, V, La and Zr.

The elements with high EF values (Cu, Pb, Zn, Ag, As, Cd, Sb, Bi, Tl, Table 3), related to anthropogenic sources, are associated with two different components: PC 1 and PC 3 (Table 4). This indicates the existence of two different distribution patterns. The commercialised metal(loid)s (Cu, Pb, Zn, Ag and Bi) are correlated to PC 1, which is also associated with the mining paragenesis. These elements are related to the smelter, the smoke conduction system and the mining wastes. As the original element association (the mining paragenesis) is maintained, those elements' dispersion should not be related to a selective distribution mechanism. Hence the presence of these elements in the area surrounding the smelter could be associated with the mechanical transport of residues around the mining and smelting wastes, in addition to aerial transportation of the smelting particles. Consequently, PC 1 is interpreted as reflecting the aerial and mechanical transport of trace elements from the mining wastes and La Cruz smelter. On the other hand, As, Sb, Cd and Tl are related to PC 3: these elements are more mobile in basic water than the previously mentioned metals, leading to a higher degree of transport by alkaline leachates (Essington, 2015; Omanović et al., 2015). Moreover, they present high concentrations in the leachates discharge zone (Fig 42). Therefore, PC 3 is associated with the smelter slag leaching process.

Spatial analysis

Maps of soil contamination are presented in Figures 32 and 33. The spatial patterns of the metal(loid) concentration and PC scores were represented on these contour maps using rounded percentiles 10%, 25%, 50% (median), 75%, and 90% for the individual data sets.

Figure 32 shows the distribution maps of elements with high EF (Pb, Cu, Ag, Zn, Bi, As, Sb, Cd and Tl). For these elements, three main contamination foci are observed with their respective associated maxima at locations around the smelter, close to the smoke conduction system and in the northern zone of the study area.

In general, there is a preferential distribution of the metal(loid)s according to the direction of the prevailing winds towards the Northeast of the smelter, with a maximum reach of 500 metres.

Lead shows maximum values to the Northeast of the smelter (Fig 32), in the direction of the prevailing winds and around the smoke conduction system, although this hotspot merges with the one produced by the tailings pond (2 in Fig 32a). There is also a maximum associated with the mining activity developed in the northern zone (1 in Fig 32a). Copper and Ag (Fig 32b and c) show a similar behaviour to Pb with maximum values around the smelter, smoke conduction system and mine dumps, as well as the tailings pond. In the case of Zn, the maximum concentrations seem to be related to the tailings pond located to the North (2 in Fig 32d). Bismuth shows a maximum to the Northeast of the smelter, linked to the smoke conduction system and the tailings pond (Fig 32e). Regarding the As distribution pattern (Fig 32f), although there are also high contents at these same foci, the maximum concentrations are found to the South of the

smelter due to the discharge of leachates originating from it. Antimony, Cd and Tl (Fig 32g, h, i) exhibit nearly identical behaviour to As, although their maximum concentrations completely surround the smelter.

Figure 33 shows the spatial distribution maps for the four Principal Components defined in the PCA. For the first PC (mineral paragenesis and commercialised metals, Fig 33a), the maximum values appear in the prevailing wind direction, and around the remnants of the smoke conduction system. This anomaly also occurs around the tailings pond and the mine dump located to the North (1-2 in Fig 33a), displaying negative values in the South of the smelter. In the case of PC 2 (natural elements, Fig 33b), the maximum scores are found in the North and East of the study zone, where the soils formed over granite substrate are located. For the third PC (elements related to the smelter sub-products, Fig 33c), two maximum values are defined, one related to the smoke conduction system and the other of particular note around the smelter and the leachate zone to the South of the factory. The spatial distribution of PC 4 (associated with Cr, V, La and Zr, Fig 33d) shows a positive trend towards the Northeast and does not exhibit high values around the contamination foci, reflecting a natural distribution in the soil.

The distribution patterns of the analysed elements are therefore mainly determined by the aerial transportation of particles and the slag leaching processes, relating respectively to PCs 1 and 3 explained in chapter 3.2 (table 4, Fig 33a, c). Moreover, the diffusion of the nine elements with high EF depends on the influence of one or other dispersion mechanism. Hence, in the case of Cu, Pb, Zn, Ag and Bi, the dispersion is mostly related to the aerial transport of smelting particles while their mobility in the alkaline leachates coming from the facility is low. On the other hand, As, Sb and Cd present a higher distribution by these leachates.

Comparing Figures 42 and 33, it can be seen how the maximum concentrations of metal(loid)s affect the residential neighbourhood located West of the smelter and the olive groves to the Northeast. All of these factors present a risk for both the residents of this area and the food agricultural industry associated with the olive groves.

It is worth noting that, in contrast, there are no relative maximum values around the large chimney located North of the smelter (3 in Figs 32 and 33), indicating that the company achieved its objective of dispersing the smoke far away from the nearby environment.

Conclusions

The results of this study show the existence of a significant impact on the soil quality around the old La Cruz lead smelter in the mining region of Linares (Spain), due to contamination by metals and semimetals. Although three decades have passed since the closure of the facility, the concentrations of Cu, Pb, As, Cd, Sb, Tl, Co and V in some areas exceed the limits established by environmental quality standards. Moreover, Pb and Tl contents surpass these guidelines in all 44 samples comprising the sampling mesh. The enrichment factors calculated for all the analysed metal(loid)s indicate a noteworthy enrichment of the soils in Cu, Pb, Zn, Ag, As, Sb, Bi, Cd and Tl. The first four metals were the main ores of the mining paragenesis

and were commercialised by the La Cruz smelter, while the others are related to residues derived from mining, minerallurgical and metallurgical processes. Therefore, their origin is assumed to be anthropogenic, related to the smelter and the mining waste deposits in the study area.

The combined use of PCA and Spatial Analysis allowed the identification of different metal(loid) associations, their distribution patterns and the geochemical processes determining them.

Thus, Cu, Pb, Zn and Ag were correlated to PC 1 and, according to the spatial analysis, their presence in the studied area was related to the mechanical transport of residues around the mining and smelting wastes, in addition to the aerial transport of the smelting particles. On the other hand, As, Sb, Cd and Tl were associated to PC 3 and their distribution was related to the smelter slag leaching process in the southern part of the abandoned plant.

Consequently, the metal(loid) distribution was determined by the prevailing wind direction and by the mobility of the different metal(loid)s in the alkaline leachates coming from the facility. The results of this study could be extrapolated to other mining districts with contamination problems associated with high metal(loid) concentrations.

The identification of highly contaminated areas, along with locating the foci of the main toxic elements, should be the basis for the adoption of measures to restore the quality of these soils by the official agencies. Moreover, further studies are required to examine the influence of the contamination on the eucalyptus forest, olive crops and especially human health.

Assessment of tailings pond seals using geophysical and hydrochemical techniques

Aceptado el 30 de abril de 2017 por la revista *Engineering Geology* DOI: 10.1016/j.enggeo.2017.04.024

Autores U. Cortada, J. Martínez, J. Rey, M.C. Hidalgo, S. Sandoval

¹Department of Geology, Linares Scientific-Technological Campus, University of Jaen, Jaén, Spain

²Department of Mechanical and Mining Engineering, Linares Scientific-Technological Campus, University of Jaen, Jaén, Spain

³Geophysical Consulting, Madrid, Spain (until 2018). EVEREST GEOPHYSICS, Madrid, Spain (nowadays).

Abstract

Tailings impoundments associated with former mining districts are currently sources of pollutants to soils and waters. Because of this issue, many of these tailings ponds have been treated by restoration and sealing processes in recent years.

In this work, the efficacy of geophysical techniques (electrical resistivity imaging and ground penetrating radar) as tools for assessing the effectiveness of the insulating process of these structures has been analysed. For this purpose, we selected the abandoned mining district of Linares-La Carolina (South Spain) where, during the mining activity, these materials were stockpiled without corrective measures. This study demonstrates the usefulness of electrical resistivity imaging (ERI) for characterizing the inner structure of abandoned tailings ponds, determining the geometry of such deposits and evaluating the potential risks that they pose. Furthermore, ERI allows visualizing higher moisture zones associated with the leaking of leachates that circulate through these residues. The presence of humid areas could denote defects in the sealing stage.

The ground penetrating radar (GPR) technique was very useful for an accurate analysis of the most superficial part, where the seal is constructed. Concretely, the technique was able to differentiate between different encapsulation levels achieved during sealing, as well as detect imperfections in the insulation layers and zones with higher moisture at a low depth.

A chemical quality analysis of the surface waters surrounding the dumps studied indicates that, with the exception of As, the concentrations of most metal(loid)s analysed (Al, Ba, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Rb, Se, Sr and Zn) have significantly decreased after the restoration works. However, it appears that leaks continue to appear in some sludge pond sectors that favour the mobilization and even incorporation of certain toxic elements from the mining waste into the riverbed. Therefore, Pb ($20 \mu\text{g L}^{-1}$) and Se ($1.5 \mu\text{g L}^{-1}$) dissolved in the surface waters continue to exceed the maximum concentrations allowed by the European Union environmental quality standards.

Keywords Tailings pond, restoration, electrical resistivity imaging, ground penetrating radar, water quality.

Introduction

Exploitation of mineral deposits involves a series of environmental changes that, in many cases, could be very negative (Cooke and Johnson, 2002; Thornton, 1996). Despite this, until few decades ago, a related normative for the protection of the environment did not exist in most of the countries. While the new legislations condition a new way of exploitation of the natural resources, much more respectful with the environment, these modifications do not affect to abandoned mining areas, which are currently one of the main source of environmental pollution (Bundschuh et al., 2012; Ji et al., 2013). The ancient mining districts generated a huge volume of wastes (sterile, flotation sludge, smelter slag, etc.) that were accumulated in the vicinity of the facilities without any corrective measure. For this reason, they have contributed pollutants to soils and waters of the surrounding areas, in many cases for decades after the closure of the exploitation. In this sense, there are many studies focusing on soils and waters affected by mining operations in different countries, which suggests a problem worldwide (Bundschuh et al., 2012; Gómez-Ros et al., 2013; Gratton et al., 2000; Herbet, 1997; Martín-Crespo et al., 2010; Yun et al., 2016; Wang et al. 2015).

The sulphides present in gangues are unstable in the oxidizing conditions to which they are exposed. This instability will have negative consequences on the environment by generating leachates with high contents of sulphides and certain metallic elements, as has been described in different regions (Chopin and Alloway, 2007; Hidalgo et al., 2006, 2010; Li and Thornton, 2001; Sobanska et al., 2000). In addition to this environmental hazard, a serious safety problem exists because of the structural stability of the materials themselves when deposited on a topographic slope with a base that is generally saturated with water (Martínez et al., 2012b; Martínez et al., 2014).

These environmental-structural problems produce the need to characterize both the geometry and the inner structure of this mining wastes and to seal it. In this sense, many of these former mining districts have been conducting restoration works and sealing of waste dams (Bradshaw, 1997; Cooke and Johnson, 2002; Zornoza et al., 2012).

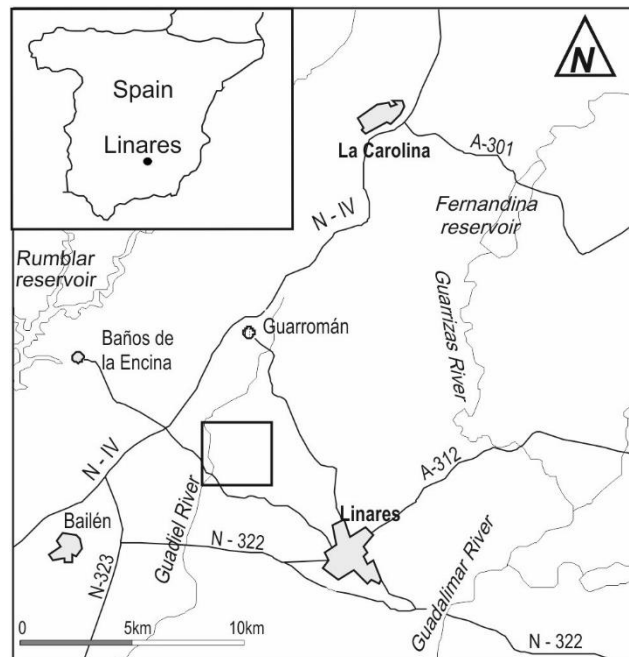


Figure 44. Location of the study region.

Our study is focused on the metallogenic district of Linares-La Carolina (Southern Spain, Province of Jaen, Fig 44), characterized by the presence of a philonian network of metallic deposits, primarily composed of galena (PbS) (Azcárate, 1977; Lillo, 1992, 2002). These mineral deposits had historically been the object of intense exploitation and were then abandoned towards the end of the 1970s. The vast extent of these deposits resulted in the development of underground mining for centuries. Such activity produced large amounts of wastes that were deposited in the vicinity of the mining sites (Contreras and Dueñas, 2010; Gutiérrez-Guzmán, 2007).

This mining activity led to the development of a mineralurgic industry with the creation of many gravimetric and flotation washeries. In the latter process, the mined material was finely ground for subsequent treatment in the flotation plant, where the sterile particles and non-recoverable minerals (e.g., pyrite and arsenopyrite) became part of the tail process. This refuse was transported as an aqueous sludge to the dump, where it was decanted without any prior conditioning because this was not required by law at the time. Thus, the current sludge deposits are composed of medium-fine granulometry materials containing, among other mineral species, sulphides of low economic interest that were rejected by the flotation plant, as well as a small fraction of metallic ore particles that were not used because of a defective extraction technology, poorly developed ore material, or the limited economic value (Martínez et al., 2016).

Indeed, starting in 2000, after the passing of regional laws, the different abandoned sludge deposits in Andalusia (Spain) have been inventoried for subsequent planning and execution of corrective measures.

In this context, during the past few years, the regional authorities have closed down and restored various abandoned mining waste deposits. The goal of the proposed actions was stabilizing the deposit physically and chemically to guarantee its structural safety and avoid any pollution processes. In general, all projects have been treated by encapsulating the mining sludge.

In this research work, we propose to analyse the effectiveness of the treatments of these tailings ponds to determine whether the proposed goal has been achieved. For this purpose, indirect geophysical prospecting techniques have been used; specifically, ground penetrating radar (GPR) and electrical resistivity imaging (ERI). The latter method has been used in the mining district of Linares-La Carolina (Martínez et al., 2012a, 2012b; Rey et al., 2013b), as well as in other mining regions (Gómez-Ortiz et al., 2010; Martín-Crespo et al., 2015; Zarroca et al., 2015), where its usefulness for reconstructing the morphology of tailings ponds, locating water recharge-discharge zones and identifying the contact between the residue and the substrate has been shown. In addition, a hydrochemical study of the groundwater and surface water of the area has been performed to compare the degrees of pollution before and after sealing the structures. This methodology for the structural analysis of the tailings ponds and the verification of the seal effectiveness could be extrapolated to other mining regions with similar problems.

Description of the study area

In the mining district of Linares-La Carolina, hydrothermal vein deposits are hosted in a Palaeozoic basement and fossilized by a Triassic sedimentary cover. Bedrock is composed of metamorphic rocks (mainly phyllites with alternating quartzites), intensely deformed during the Hercynian orogeny and affected by a granitic intrusion. This Palaeozoic basement is severely fractured and characterized by the presence of a dense dyke network associated to the granitoid massif (Azcarate, 1977; Lillo, 1992 and 2002). The exploited ore consists of Pb-Ag sulfantimonites and Cu-Fe sulphides. Dominant ore minerals are galena, sphalerite, iron sulphides (pyrrhotite, pyrite, marcasite) and chalcopyrite. Gangue minerals are ankerite, quartz, calcite, amorphous silica, barite, and minor amounts of kaolinite.

For this study, the waste deposits of an old flotation plant (Adaro washery, Fig 45a), in the mining district of Linares-La Carolina, was chosen. Two tailings ponds currently exist in this sector, one located along the left bank of the Guadiel River (restored in 2011) and another (unrestored) on the right bank. The objective of this study is to assess the dams using geophysical and hydrochemical techniques to evaluate the effectiveness of the sealing techniques employed.

A sub-vertical vein deposit with a N90-100E strike was exploited in the study area (Fig 45a). This ore vein is hosted in the granitic body, which outcrops around the tailings ponds and presents an intense surficial weathering. On the other hand, this granite becomes very competent with depth, except in fracturing zones.

During the 20th century, the vein was exploited by means of the sublevel stoping technique, which was based on drifts separated 35 m. The ore was extracted collapsing the lower drift, resulting in a mining void with an average width of 1.7 m. Exploitation depths were variable, arriving in this sector to 400 m. The extracted material was treated in the mine vicinities (Fig 45a) and the wastes were accumulated in two tailings impoundments.

The mineralogy of the tailings was studied by De la Torre et al. (2012), before the restoration of the mine pond. The results indicate that these tailings are mainly comprised of quartz, which is very abundant,

accompanied by phyllosilicates, feldspar, calcite and ankerite, classified as abundant in the tailings samples. Galena, cerussite and lepidocrocite also appear, but as trace minerals. Grain size distribution of the tailings indicates that they are very uniform, and consist predominantly of fine sand (70%), with some silt (14%) and clay (16%) (El Mabrouki et al. 2003). In the Adaro tailings samples, the total contents of 24 metal(loid)s were determined (Rojas et al. 2012), and significant values were found for Fe (20000-30000 mg kg⁻¹), Pb (1200-4400 mg kg⁻¹), Zn (100-260 mg kg⁻¹), and As (30-40 mg kg⁻¹).

The first tailings pond consists of a sizable hillside heightening of the dam. It has a length of 160 m, a width of 120 m and a depth of approximately 35 m, with an estimated volume of 300,000 m³. Fig 45 shows two photographs of the tailings pond. The first picture (Fig 45b), taken before the restoration, shows enormous gullies associated with sludge flows towards the Guadiel River. This process even led to repeated obstructions of this section of the river damaging the fluvial ecosystem. The second picture (Fig 45c) shows the current state after restoration.

From the tests performed during the restoration process (García-Fernández and Gallego, 2009), the materials are estimated to have medium permeabilities, allowing leaching processes towards the Guadiel River. In addition, the surface overflow could generate linear erosion in the form of gullies and, therefore, drag the sludge and sediments into the river (Fig 45b).

In situ encapsulation using waterproof barriers was chosen for the restoration process along with controlling surface overflows and restoring the vegetation. This treatment sought to eliminate hydric, atmospheric, and soil pollution vectors by preventing air and water from coming in contact with the sludge mass. The physical and chemical stabilization should guarantee long-term structural safety and prevent any pollution process.

The sealing was performed in 2011 and consisted of placing a separation barrier between the waste and the surrounding environment that would also support vegetation to reduce erosion and the deposit's visual impact. Given the steep slope of the embankments, it was chosen to perform two different types of sealing: one for the embankments and another for the crest and berm zones (García-Fernández and Gallego, 2009). On the embankments, along the slope from the bottom of the seal to the top, a layer of sealant composed of clays 30 cm thick, a protective layer (geotextile), and a cover layer 100 cm thick of compacted soil and compost (near the top) were built. To homogenize the embankment slopes, significant earthmoving occurred. During this process, the waste was spread and compacted until the surfaces were level.

At the crest and berm zones, between the protective and cover layers, a drainage layer of 30 cm of gravels and a filtration geotextile layer were constructed (García-Fernández and Gallego, 2009).

The second dam is located on the right bank of the Guadiel River only a few metres away from the stream and directly on top of the untreated alluvial plain (Fig 45a). The heightening was done on the fluvial terrace and thus over a substrate with an approximately flat geometry. The structure was built from a small ditch of loose materials. Similarly to the previous dam, the stockpiling was performed using a canal from the

periphery. It has significantly smaller dimensions: a length of 150 m, a width of 80 m, and a depth of 2-3 m, with an estimated volume of 30,000 m³.

The lower environmental impact and structural risks justified not closing and restoring it. However, it is important for our research to compare the geophysical assessment methods used in both dams to verify the efficacy of the sealing methods performed in 2011.

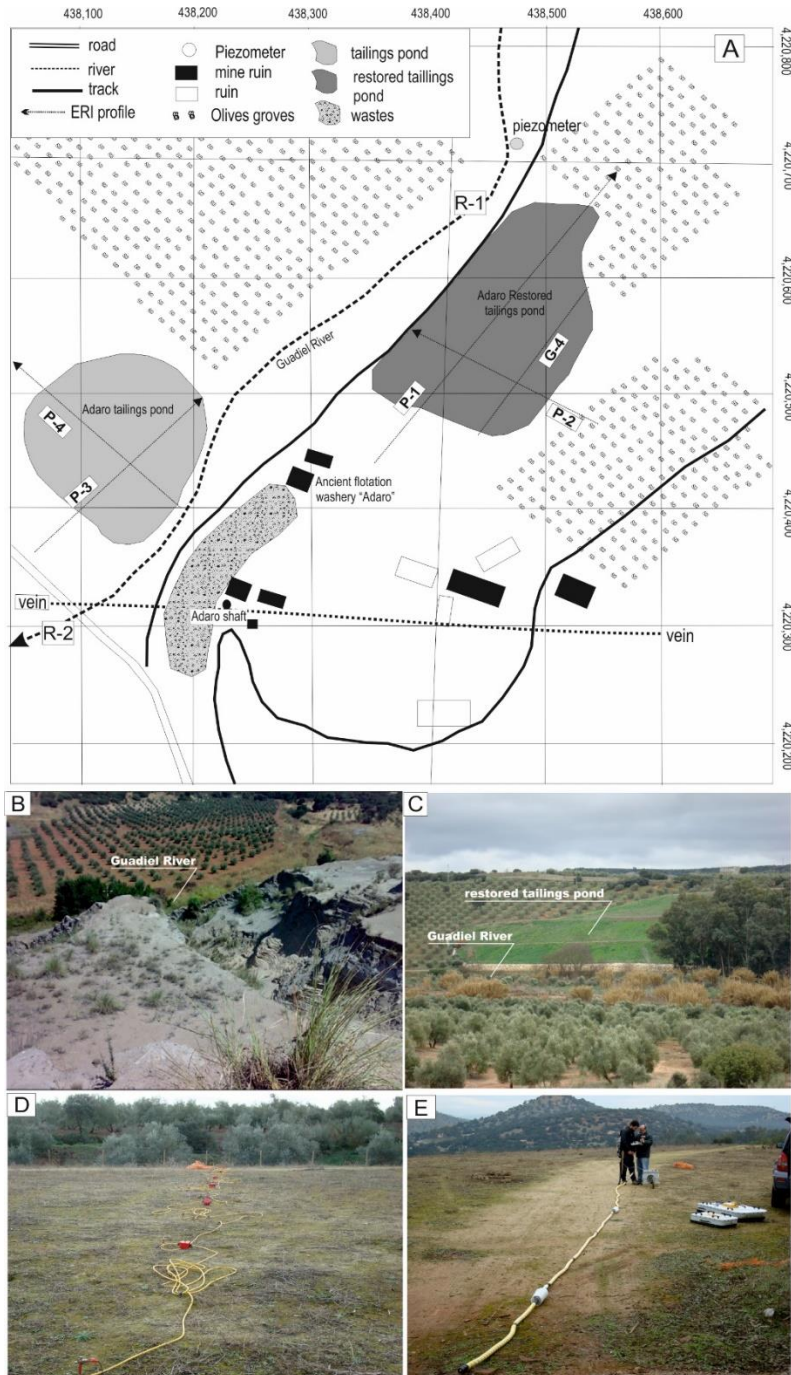


Figure 45. Location of the studied tailings ponds with the positions of the piezometer, ERI and GPR profiles (P.1, P.2, P.3, P.4 and G.4). R-1 and R-2: surface water sampling points in the Guadiel River (A). Photographs: Tailings pond before restoration affected by a landslide (B). Restored tailings pond (C). Electrical resistivity imaging profile 2 (D). Ground penetrating radar equipment used in this study: 30-MHz Rough Terrain Antennas (RTA) and 100 and 250 MHz screened antennas (E).

Materials and methods

Electrical Resistivity Imaging (ERI)

This geophysical prospecting technique consists of determining the distribution of a physical parameter into the subsurface from a large number of measurements performed at the surface. In this case, the difficulty for an electric current to pass through the material (resistivity) was measured (Store et al., 2000; Telford et al., 1990). The different geoelectric behaviours allow 2D profiles to be obtained, which constitutes one of the most efficacious non-destructive techniques for the study and characterization of discontinuities in subsurface (Sasaki, 1992; Store et al., 2000). This technique has been previously used for tailings analyses (Gómez-Ortiz et al., 2010; Martín-Crespo et al., 2011, 2012, 2015; Martínez et al., 2012b, 2014; Martínez-Pagán, 2009, 2011; Placencia-Gómez et al., 2010; Zarroca et al., 2015).

The method works by implanting numerous electrodes along given profiles (Fig 45d) with a separation defined by the desired resolution, depth and specific goals of the measurement. A shorter electrode separation gives a higher resolution, while a longer separation gives a greater penetration depth (Sasaki, 1992). The measurements for this investigation were executed with an electrode spacing of 5 m in the profile 1 and 3 m in the profiles 2, 3 and 4. A Wenner-Schlumberger configuration was used in order to achieve the necessary depths for this study with the sufficient resolution. The chosen configuration has good behaviour and stability to resistivity changes in both the vertical and horizontal directions. This configuration is highly useful for investigating horizontal layers that may display lateral facies changes and/or vertical structures (Dahlin and Zhou, 2004), as in the present case. The electrical tomography equipment utilized is a RESECS model by Deutsche Montan Technologie (DMT). This is a multi-electrode apparatus with an integrated computer capable of managing up to 960 electrodes.

In total, 4 electrical tomography profiles were measured, all using 64 electrodes. Two of them measured the restored pond (P-1 and P-2 in Fig 45a), with lengths of 320 m and 192 m (P-1 and P-2, respectively), and the remaining two measured the unrestored pond (P-3 and P-4 in Fig 45a), with a 192 m profile. The number of readings was 862 in the profiles 1, 3 and 4, and 681 in the profile 2. Data were acquired using a RESECS resistivity-meter. Field data were collected using a double injection timing window (Positive Injection, Injection off, Negative Injection, Injection off). Each of these four intervals had a duration of 256 milliseconds. During the two injection periods (on and off) only the second half (128 milliseconds) was used for the voltage and intensity readings with a sampling of 2 milliseconds. Therefore, each value of apparent resistivity taken in the field is the result of averaging 128 data points (64 in the positive injection window and another 64 in the negative injection period). For all quadripoles, the resistivity-meter stores also the standard deviation of each measurement. Standard deviation values of the apparent resistivity were used as a filter to reject noisy data. In addition, data with a standard deviation larger than 2.5% were not included in the inversion process.

Data inversion was done using Res2DInv software (Loke and Dahlin, 2002). The program uses a standard Gauss-Newton algorithm to minimize the difference between observed apparent resistivity values and

calculated ones (Griffiths and Barker, 1993). The process updates iteratively an initial model by changing the resistivity values within predefined blocks until convergence is achieved (Loke and Barker, 1996; Loke and Dahlin, 2002). The inversion process was stopped when the number of iterations reached a maximum value (ten) or when the model change between consecutive iterations fell below one per cent.

The following RMS were achieved: for profile 1, a final RMS of 5,4 % in the 9th iteration; for profile 2, a final RMS of 12,3 % in the 5th iteration; for profile 3, a final RMS of 4,3 % in the 9th iteration, and for profile 4, a final RMS of 4,9 % in the 9th iteration.

Ground-Penetrating Radar

The ground penetrating radar (GPR) technique was utilized as an electromagnetic prospecting method. This is also a non-destructive method based on the study of subsoil propagation of high-frequency electromagnetic waves within a range of 20 MHz to 2.3 GHz. GPR devices feature an emitting antenna that scans the surface of the terrain (Fig 45e) and emits very short pulses. When these waves meet a dielectric contrast in the subsoil, the waves are reflected towards the surface, where their characteristics are measured using a receiver antenna (Auken et al., 2003). The penetration depth and resolution will depend on the electromagnetic properties of the traversed materials as well as on the antenna used. Thus, the subsoil wave propagation decreases when the terrain conductivity increases or when the frequency of the transmitted signal increases. For a given profile, a greater resolution and a shorter penetration depth are obtained if higher-frequency antennas are employed, and the inverse occurs when the frequency decreases (Davis and Annan, 1989). In general, the vertical resolution of an antenna is commonly approximated by $\lambda/4$, with $\lambda = c/f$, where λ is the electromagnetic signal wavelength, c is the speed of light in the medium, and f is the frequency of the antenna, in Hertz.

The device used to carry out these studies was a RAMAC/GPR system, Pro-Ex model by MALA GEOSCIENCE [<http://www.malags.com/home>]. The placement of the profiles was the same as those obtained using the ERI techniques (i.e., two in the restored dam and two in the unrestored one (Fig 45a). Furthermore, the GPR profiles were also measured to the crest of the restored dam (G4 in Fig 45a). Several antennas were used in each profile: a 30 MHz unscreened antenna, model MALÅ Rough Terrain Antenna (RTA), and 100 and 250 MHz screened antennas. The higher frequencies were used to analyse the insulation works performed on the dam, whereas the lower frequencies were used to analyse the inner structure of the sludge.

The program used for data acquisition was Ground Vision [<http://www.ingodav.fcen.uba.ar/Curso/prospeccion%20geofisica/Martingarcia/Georradar/GroundVision%20Manual.pdf>]. This software allows the user to choose the measuring parameters configuration for each record; this allows the user to select the antenna's sample frequency, the record time window, the number of samples per trace, or the zero time for the record.

The signal obtained in the field was processed using the Reflexw software (Sandmeier, 2012). First, to compensate for the time delay of the first arrival, a static correction was applied. Two 1D filters were utilized: Subtract DC shift and Subtract Mean (dewow) in the Running Average mode. To amplify the traces, the Automatic Gain Control was used. The background removal filter (2D filter) was used to eliminate temporally-consistent noise from the whole profile and therefore reveal the signals previously covered by this noise. The electromagnetic wave speed c in these materials was calculated using the program Reflexw (option of velocity adaptation) by fitting the diffraction hyperbolas.

Hydrochemistry

Surface and ground water samples were taken around the dump to analyse the major, minor and trace elements. The locations of the points analysed are shown in Fig 45a, and the identification and physicochemical characteristics of these samples are included in Table 5. Two samples of surface water were taken from the Guadiel River: one at the foot of the restored dump and another downstream from the second, unrestored dump (R1 and R2 in Fig 45a). In addition, mine water samples were also analysed in one of the flooded mine shafts of Adaro (Adaro shaft in Fig 45a), and a piezometer placed between the restored dam and the Guadiel riverbed was sampled (piezometer in Fig 45a).

In all cases, it was possible to determine the *in situ* temperature, electrical conductivity (EC), pH and dissolved oxygen content. The pH, temperature and dissolved oxygen were measured using a Hach Lange HQ20 portable pH meter. For the EC measurements, a portable conductivity meter WTW LF92 with automatic temperature compensation was used. In the case of the samples for the metal(loid)s analysis, the water was filtered at 0.45 μm in the field; the samples were preserved by adding nitric acid up to a pH < 2.5 and refrigerating the samples while transporting them to the laboratory.

The analytical determinations were performed in the laboratories of the Centro de Instrumentación Científico-Técnica of the University of Jaen. The techniques utilized were bicarbonate titration, ionic chromatography (Metrohm Compact IC Flex) for major and minor constituents and mass spectrometry (ICP-MS Agilent 7500a) for trace elements. As a quality control measure, certified high-purity standards and reference blanks were utilized to verify proper equipment operation, and then, the samples were analysed twice.

Results and discussion

Electrical Resistivity Imaging (ERI)

Fig 35 shows the two profiles obtained from the restored dam with both apparent resistivity values (A and B in Fig 35) and resistivity sections (C and D in Fig 35). Both profiles were designed to scan the full tailings dam to characterize the waste and the waste's contact with the substrate (the profile location appears in Fig 45a). Profile 1, in the SW-NE direction, was performed in one of the dam berms. According to the resistivity values, it is possible to distinguish two large areas in this berm (C in Fig 35): a surface area with low values (less than 150 $\Omega\cdot\text{m}$) associated with the tailings and another area with growing resistivity values (which

may exceed 2,000 $\Omega\cdot\text{m}$) associated with the granite (substrate). Within the granitic set, the lowest resistivity values appear near the top, which is associated with the high degree of weathering displayed by this type of rock at the surface. The altered granite outcrops in the SW sector of the profile C, providing a reference resistivity value for this lithology. The registered values are higher as the depth increases because of the presence of progressively unaltered granite.

In this profile, highly irregular topographic base was detected, on top of which the sludge was deposited, filling two ravines with varying depths oscillating between 15 and 35 m. In the dump, a surface level with somewhat higher resistivity values can be observed. Keeping in mind that the granulometry variations (García-Fernández and Gallego, 2009) in that dam are not very significant, oscillating between lime and fine sand sizes, the observed resistivity variations in this tailings (between 30 and 150 $\Omega\cdot\text{m}$) can be related to changes in moisture rather than grain variations, as in the case of other dams this region (Martínez et al. 2016) where there are surveys to correlate the resistivity-grain size values to the moisture. Therefore, in profile 1, the top level with lower moisture may be related to the restoration and insulation works that were performed.

However, this medium resistivity level (between 100 and 150 $\Omega\cdot\text{m}$) is not continuous and is lost at both ends of the tailings dam at the contact point with the granite. From this, it can be deduced that the insulation process has not been effective in the perimeter of the dam where it is in contact with the substrate. Thus, this part of the structure continues to be an infiltration zone towards the dump core.

Profile 2, in the SE-NW direction, was performed perpendicular to the structure at its steepest slope (D in Fig 35). Similarly to the previous case, two sets can be considered: the granitic substrate and the tailings. In the granitic mass, (characterized by high resistivities) sizable resistivities appear with sudden drops (down to 50 $\Omega\cdot\text{m}$) that are difficult to explain. They could be attributed to either alteration zones, associated with fractures, or even old mining works currently filled with sludge and water. As there is no documentary evidence of a mining exploitation in this point, these low resistivity values can be associated to intensive weathering in a zone of fractured granite.

In this section, the dump depths are variable between only 5-7 m at the crest and up to 35 m in the middle of the slope. Additionally, in this profile, a surface level with higher resistivity values could be distinguished. Similar to the previous profile, it is discontinuous, especially in the berm and the bottom of the slope. This suggests zones where insulation has not been very effective.

Fig 36 shows the two profiles for the unrestored dam (apparent values and resistivity sections). Profile 3, in the SW-NE direction, was calculated in the tailings pond parallel to the Guadiel River. In this profile, three large sets can be distinguished based on the resistivity values (C in Fig 36): a surface layer with a depth of 2-3 m and medium-high resistivity values (between 500 and 1,500 $\Omega\cdot\text{m}$) associated with the sludge pond. The intermediate set, which outcrops near the Guadiel River, has low resistivity values (between 25 and 100 $\Omega\cdot\text{m}$) and is related to the lutites associated with the ancient floodplains of the river and the upper part of the decomposed granite. Lastly, at the deeper position, the granite appears; at first, it is highly

fractured (with resistivities below 500 Ω .m), and at greater depths, it becomes unaltered and compact with resistivities in excess of 2,000 Ω .m.

Profile 4 is perpendicular to the previous one and passes through the centre of the old structure (Fig 45a). This time, the presence of three levels can also be inferred (granite, alluvial lutites and tailings). However, a difference from the previous profile is observed in the central part of the tailings pond, where the resistivity values drop to 150 Ω .m (Fig 36). This geo-electrical behaviour could be associated with the dam construction and growth model. The stockpiling system consisted of a peripheral canal and a centred drainage system which provoked a slightly conical morphology. Therefore, the central part of the structure accumulates more humidity and shows lower resistivities than the other parts of the pond.

Ground-Penetrating Radar

For the restored dam, a ground penetrating radar campaign was undertaken using antennas with different frequencies (30, 100 and 250 MHz), in order to analyse the penetrating depth and resolution of each one in this materials. Fig 37 presents the detailed radar images with a 30 MHz antenna, both in the berm zone coinciding with profile 1 (A in Fig 37) and at the crest (profile G4 in Fig 45a, B in Fig 37). At the berm, in spite of using a low frequency antenna, the signal is lost at a depth of 10 m, which can be justified by the high conductivity of these materials attenuating the wave rapidly with depth (Neto and Medeiros, 2006; Mukherjee et al., 2010; Takahashi et al., 2011). In the crest zone, although the signal is also quickly attenuated, given the smaller dump depth, it seems that the contact between the dump and the granitic substrate can be reached at a depth of 7-8 m (B in Fig 37). The penetration depth decreases as the frequency increases. Thus, the signal penetration cannot pass 7 m with the 100 MHz antenna (C in Fig 37). In these initial readings, the stratified character of the sludge becomes apparent, which is consistent with the dam growth process. The 250 MHz antenna was also applied (D in Fig 37). In that case, the wave penetration did not exceed 3 m. In spite of this, the measurement gave great details about the surface zone and the dam restoration. Using this antenna, the continuity and thickness of different insulation levels defined in the sealing process can be seen: the clays of the sealing level, the drainage and levelling conglomerates, and the cover level, constituted by compacted clayey facies (1, 2 and 3 in Fig 37D) with depths of 30 + 30 + 80 cm. By using this technique, it is possible to detect each of these levels, as well as their vertical and lateral variations. Thus, in Fig 37D, possible discontinuities in the drainage layer are shown.

The 30, 100 and 250 MHz antennas were also used in the unrestored dam with equivalent results for the penetration capacity, i.e., never surpassing 10-12 m. It is worthwhile emphasizing that the results obtained with the 250 MHz antenna do present good details about the internal structures of the dam within 2.5 m of the surface. In the radargram of Fig 38a, on (profile 3 in Fig 45a), two units are detected: the lower one, below 2 m, corresponds to the alluvial substrate (this can be confirmed by field observations). Starting at a depth of 3 m, the signal appears highly attenuated, which can be related to the proximity of the phreatic level (confirmed by the existing control piezometer). The top unit, with a depth of approximately 2 m, corresponds to the tailings pond. It is possible to observe a sub-horizontal disposition of the alluvial materials that contrast with the small progradations in the top unit (tailings), which could correspond to

different stages of its centripetal growth. In profile 4 (P4 in Fig 45a), in the central part of the pond (B in Fig 38), there is a signal damping that coincides with the resistivity drops detected by electrical tomography associated with higher moisture in this sector.

For profile 4, the frequency variation as a function of the horizontal distance is shown in Fig 38C. For this purpose, a time window between 20 and 30 ns is shown (equivalent to a depth between 1 and 1.5 m in the dam filling). By comparing profiles B and C of Fig 38, it is seen that the signal attenuation coincides with the decrease in signal frequency right at the centre of the tailings pond (between 50 and 90 m in profile C). This drop in wave amplitude in equivalent lithologies should be related to increases in moisture, as described in other studies (Pueyo-Anchuela et al., 2014; Van Overmeeren, 1998).

Hydrochemistry

Table 5 presents the physicochemical characteristics of the surface and ground waters in the environment surrounding the dumps studied. The maximum annual average (AA) values are also included, according to the European Union environmental quality standards (EQS) for priority toxic elements in surface waters (Directive 2008/105/EC).

In the case of the Guadiel River, analytical data obtained in periodic samplings for over a decade at point R1 (Fig 45a) are available. The first column of Table 5 shows the mean values obtained for the water sampled before 2011 – the time when the restoration of the main dump of Adaro occurred. The river had calcium bicarbonate-sulphate type waters, which reflected the effects of oxidation of the sulphurs present in the mining waste. Similarly, the electrical conductivity values (E.C., 968 $\mu\text{S cm}^{-1}$ average) indicated an increase in mineralization of the surface waters near the mining zone, with remarkable contents in sulphate (130 mg L^{-1} average) and certain trace elements. This is the case for iron (mean value of 0.5 mg L^{-1}), manganese (mean value of 0.6 mg L^{-1}) and lead (38 $\mu\text{g L}^{-1}$), which, downstream from the dumps, exceeded the maximum limits established by environmental laws. During that period, the concentrations of these elements reached particularly alarming maximum values around the Adaro tailings pond (1.3 mg L^{-1} of Fe, 1.9 mg L^{-1} of Mn and 0.2 mg L^{-1} of Pb).

These hydrochemical controls at R1 continued at four-month intervals between 2012 and 2014, after the restoration of the main dump. The mean value of the water electrical conductivity (735 $\mu\text{S cm}^{-1}$) is significantly lower than the values recorded before executing the restoration works, and an increase in the water pH to values above 8 can also be observed, typical of alkaline conditions. In addition, the mean sulphate content has been reduced by almost half. A decrease in the mean value of the dissolved concentrations of all the metallic and semi-metallic element contents, except for As, can also be observed (Table 5). In spite of this apparent improvement in the chemical quality of the Guadiel River waters, it must be noted that the average contents of Se and Pb are still above the annual average (AA) values for the environmental quality standards of the European Union for surface waters. Additionally, Fe, Mn and Zn have reached elevated maximum values in some samples (0.7 mg L^{-1} , 0.6 mg L^{-1} and 0.6 mg L^{-1} , respectively). These results indicate that, in spite of sealing the dump, during certain times of the year, leaks

are generated that may be incorporated into the river stream. In addition, it is worth considering the contributions of dissolved elements from the leaching of precipitation, both from the soils surrounding the restored dump and the core of the second, unrestored dump.

To analyse the role currently played by these tailings ponds in the chemical quality of the waters of the Guadiel River, a sampling campaign was carried on in the Spring of 2016 (Table 5) that included the river in R1 next to the restored dump and a second sampling downstream from the second dump (R2). The results obtained were compared to the quality of the ground water from the old Adaro mining shaft (flooded after the mine was closed) and from a piezometer with a depth of 90 m, located between the dump and the riverbed. In the mine water, calcium bicarbonate-sulphate hydrofacies were found with an E.C. exceeding $900 \mu\text{S cm}^{-1}$, a low dissolved oxygen content (4 mg L^{-1}) and elevated concentrations of Fe (0.3 mg L^{-1}), Pb (0.05 mg L^{-1}), Sr (0.5 mg L^{-1}) and Zn (0.2 mg L^{-1}). The increase in sulphate content in this hydro-geological context must be related to an oxidation process of the metallic sulphides present in old mining galleries because they constitute the only possible source in the granite host and ore. The existence of an acidic drainage, as could be inferred from this process, is not detected at any point in this area, probably because of the carbonate gangues that balance the pH (Hidalgo et al., 2006). The piezometer water is mostly calcium bicarbonate type and has the lowest electrical conductivity ($645 \mu\text{S cm}^{-1}$ as mean value for the entire water column) and pH (6.5) measured in the study zone. Its chemical composition is representative of a subsuperficial flow in the alluvial deposits and the altered granite, which, in high-water periods, can reach the riverbed in the proximity of the dump. The trace element concentrations analysed in this water sample are, in almost all cases, lower than those detected in the mine water, as one would expect, except for As and Ba.

For the Guadiel River waters, it is worth emphasizing that in this last sampling campaign, a calcium bicarbonate facies and a moderate conductivity were maintained ($690\text{-}712 \mu\text{S cm}^{-1}$ in R1 and R2), which strongly resemble the mean values for the period of 2012-2014. In spite of this, the dissolved metal concentrations were higher than those obtained for the piezometer waters in most cases, and for Fe, Mn and Ba, they even exceed those of the mine water analysed on that same date.

A slight increase in the water mineralization degree between R1 and R2 is recorded, associated with an increase in sulphate content. Additionally, in this section of the river, a significant increase in the Mn content is observed, reaching 0.5 mg L^{-1} , a value that is especially elevated if compared to the concentrations measured in the groundwater samples (0.02 mg L^{-1} , both in mine water and in the piezometer water). Therefore, it is reasonable to assume that the origin of the Mn content is not from groundwater or subsuperficial flows towards the riverbed.

Previous mineralogical studies (De la Torre et al., 2012) have shown that Ba, Mn and Pb are abundant both in the dumps and in the surrounding soils. In addition, these elements that often appear in the sludge deposits are easily soluble and are composed of secondary minerals of the carbonated type. Therefore, this could suggest that the elevated concentrations of such elements in the surface waters must be the consequence of the contributions that originate from the tailings dumps located next to the riverbed.

On the other hand, the water from the uppermost part of the piezometer, drilled in sand-silty deposits and weathered granite, has an E.C. of $400 \mu\text{S cm}^{-1}$. This conductivity value is equivalent to a resistivity of approximately $25 \Omega\cdot\text{m}$, which coincides with the values obtained at 10-15 m of depth in the ERI profiles for the unrestored dump (Fig 38C and 38D), and it has been interpreted as saturated alluvial facies and decomposed granite.

Conclusions

The two geophysical prospecting methods analysed in this work (electrical resistivity imaging and ground penetrating radar) have proven their applicability in the assessment of restored tailings dams. The Electrical Resistivity Imaging detects higher-moisture zones, identifies the contact of the residue with the substrate and allows the reconstruction of dam morphology. In the case study, the zones with higher moisture were related to faults in the insulation of the structure during the sealing stage. Furthermore, this method allows the identification of the presence of a saturated zone at the base of the dam, which helped performing an evaluation of the tailings dam structural and physical stability.

The GPR technique could not measure beyond depths of 10-12 m with any of the antennas utilized (30, 100 or 250 MHz) because the nature of the sediments leads to a rapid attenuation of the signal. However, the higher-frequency antenna (250 MHz) provides great detail for the initial two metres; therefore, it has the ability to characterize the encapsulation phases, i.e., the sealing and restoration phases of the tailings dam. Furthermore, the relation between moisture and amplitude attenuation allows for detection of surface zones with greater degrees of water saturation.

The two geophysical techniques used (ERI and GPR) offer complementary results. ERI enables the study of the whole structure, reaching tens of meters of depth of research. The GPR, although limited to a more superficial zone, allows a much more detailed study, and therefore, is fundamental to analyse the restoration work and the level of encapsulation. In any case, the combined use of both techniques has allowed to identify the areas of greater humidity of the structures, and therefore, preferred zones of infiltration and subsurface flow. The obtained results indicate that the methodology described in this study constitutes an effective tool for the characterization of tailings impoundments that could be applied in other mining districts.

On the other hand, the comparison between the hydrochemical studies performed in the region before and after sealing provide information about the effectiveness of the process and, thereby, the elimination of the pollution vectors. This comparison allowed verification that the Guadiel River waters in this region had elevated contents of Ba, Fe, Mn, Pb and Se despite the encapsulation project performed on the main tailings pond. These elements are associated with the mineral phases that dominate the tailings, and it is reasonable to relate them to local leaching processes and the generation of lixiviates from these residues towards the riverbed. As a result, despite mine restoration projects, the surface waters in this region of the Linares-La Carolina mining district have concentrations of Pb ($20 \mu\text{g L}^{-1}$) and Se ($1.5 \mu\text{g L}^{-1}$) that exceed the annual average limits established for these substances by the European Union environmental quality standards.

Bibliografía

- Agricola Georg, Hoover Herbert, Hoover Lou Henry, 1912. *Georgius Agricola De re metallica*. London: The Mining magazine.
- Agusa, T., Kunito, T., Yasunaga, G., Iwata, H., Subramanian, A., Ismail, A., Tanabe, S., 2005. Concentrations of trace elements in marine fish and its risk assessment in Malaysia. *Mar. Pollut. Bull.* 51, 896–911. doi:<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2005.06.007>
- Alloway, B.J., 2013. Sources of Heavy Metals and Metalloids in Soils BT - Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability, in: Alloway, B.J. (Ed.), . Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 11–50. doi:10.1007/978-94-007-4470-7_2
- Alloway, B.J., Davies, B., 1971. Heavy metal content of plants growing on soils contaminated by lead mining. *J. Agric. Sci.* 76, 321–323.
- Anand, M., Ma, K.M., Okonski, A., Levin, S., McCreath, D., 2003. Characterisin biocomplexity and soil microbial dynamics along a smelter-damaged landscape gradient. *Sci. Total Environ.* 311, 247–259. [http://dx.doi.org/10.1016/S0048-9697\(03\)00058-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0048-9697(03)00058-5).
- Anderson, G.K., Yang, G., 1992. Determination of bicarbonate and total volatile acid concentration in anaerobic digesters using a simple titration. *Water Environ. Res.* 64, 53–59.
- Arboledas-Martínez, L., 2009. La epigrafía minera romana del distrito de Linares-La Carolina (Jaén). *Anales de Arqueología Cordobesa*, 20, 257–278.
- Azcárate, J., Argüelles, A., 1971. Evolución Tectónica y estructuras filonianas en el distrito minero de Linares. *Congr. Hisp. Geol. Económica* 1, 17–32.
- Azcarate, J.E., 1977. Mapa geológico y memoria explicativa de la hoja 905 (Linares), escala 1:50.000.
- Balaban, S.I., Hudson-Edwards, K.A., Miller, J.R., 2015. A GIS-based method for evaluating sediment storage and transport in large mining-affected river systems. *Environ. Earth Sci.* 74, 4685–4698. doi:10.1007/s12665-015-4440-5
- Bade, R., Oh, S., Shin, W.S., 2012. Assessment of metal bioavailaility in smelter-contaminated

- soil before and after lime amendment. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 80, 299–307.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2012.03.019>.
- Baron, S., Carignan, J., Ploquin, A., 2006. Dispersion of Heavy Metals (Metalloids) in Soils from 800-Year-Old Pollution (Mont-Lozère, France). *Environ. Sci. Technol.* 40, 5319–5326.
- Bartlett, M.S., 1947. Multivariate Analysis. *Suppl. to J. R. Stat. Soc.* 9, 176–197.
doi:10.2307/2984113
- Bartlett, M.S., 1939. A note on tests of significance in multivariate analysis, in: *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*. Cambridge University Press, pp. 180–185.
- Bauman, P., Heitzmann, R., Porter, J., Sallomy, J., Brrewster, M., Thompson, C., 1994. The integration of radar, magnetic, and terrain conductivity data in an archaeological investigation of a Hudson Bay's company fur trade post, in: *Fifth International Conferention on Ground Penetrating Radar*.
- Beavington, F., Cawse, P.A., Wakenshaw, A., 2004. Comparative studies of atmospheric trace elements: improvement in air quality near a copper smelter. *Sci. Total Environ.* 332, 39–49. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.04.016>.
- Benedetto, A., Pajewski, L., 2015. *Civil engineering applications of ground penetrating radar*. Springer.
- Benedetto, A., Manacorda, G., Simi, A., Tosti, F., 2012. Novel perspectives in bridges inspection using GPR. *Nondestructive Testing and Evaluation*. 27(3), 239–251.
- Bergström, J., 1997. Development of a geophysical method for investigating and monitoring the integrity of sealing layers on mining waste deposits. Final report. AFR Rep. 164.
- Bes, C.M., Pardo, T., Bernal, M.P., Clemente, R., 2014. Assessment of the environmental risks associated with two mine tailing soils from the La Unión-Cartagena (Spain) mining district. *J. Geochemical Explor.* 147, 98–106.
doi:<https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2014.05.020>
- Bevan, B.W., 1991. The search for graves. *Geophysics* 56, 1310–1319.

- Bianchini, F., Pascali, G., Campo, A., Orecchio, S., Bonsignore, R., Blandino, P., Pietrini, P., 2015. Elemental contamination of an open-pit mining area in the Peruvian Andes. *Int J Environ Sci Technol* 12:1065
- Biringuccio, V., Smith, C.S., Gnudi, M.T., 1540. De la pirotechnia, 1540 = Concerning Pyrotechnics [English Translation] 477.
- Booth, A.D., Szpakowska, K., Pischikova, E., Griffin, K., 2015. Structure of an Ancient Egyptian Tomb Inferred from Ground-Penetrating Radar Imaging of Deflected Overburden Horizons. *Archaeol. Prospect.* 22, 33–44.
- Bortnikova, S., Yurkevich, N., Bessonova, E., Karin, Y., Saeva, O., 2016. The Combination of Geoelectrical Measurements and Hydro-Geochemical Studies for the Evaluation of Groundwater Pollution in Mining Tailings Areas BT - Threats to the Quality of Groundwater Resources: Prevention and Control, in: Scozzari, A., Dotsika, E. (Eds.), . Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, pp. 239–256. doi:10.1007/698_2013_234
- Boyle, R.W., 1979. The geochemistry of gold and its deposits. *Geol. Surv. Can. Bull.*, 280.
- Bowen, H.J., 1979. *Environmental Chemistry of the Elements*. Academic Press, London.
- Bradshaw, A., 1997. Restoration of mined lands—using natural processes. *Ecol. Eng.* 8, 255–269.
- Bruschini, C., Gros, B., Guerne, F., Pièce, P.-Y., Carmona, O., 1998. Ground penetrating radar and imaging metal detector for antipersonnel mine detection. *J. Appl. Geophys.* 40, 59–71. doi:https://doi.org/10.1016/S0926-9851(97)00038-4
- Bundschuh, J., Litter, M.I., Parvez, F., Román-Ross, G., Nicolli, H.B., Jean, J.S., Liu, C.W., López, D., Armienta, M.A., Guilherme, L.R.G., Cuevas, A.G., Cornejo, L., Cumbal, L., Toujaguez, R., 2012. One century of arsenic exposure in Latin America: A review of history and occurrence from 14 countries. *Sci. Total Environ.* 429, 2–35. doi:10.1016/j.scitotenv.2011.06.024
- Carpenter, K., 1925. On the biological factors involved in the destruction of river-fisheries by pollution due to lead-mining. *Ann. Appl. Biol.* 12, 1–13. doi:10.1111/j.1744-7348.1925.tb02252.x
- Carpenter, K., 1922. A study of the fauna of rivers polluted by lead mining in the Aberystwyth

- District of Cardiganshire, *Annals of Applied Biology*. doi:10.1111/j.1744-7348.1924.tb05689.x
- Carpenter, P.J., Reddy, K.R., 2017. Geophysical Imaging of Landfill Interiors: Examples from Northern Illinois, USA BT - Geoenvironmental Practices and Sustainability: Linkages and Directions, in: Sivakumar Babu, G.L., Reddy, K.R., De, A., Datta, M. (Eds.), . Springer Singapore, Singapore, pp. 1–11. doi:10.1007/978-981-10-4077-1_1
- Castillo, S., de la Rosa, J.D., Sánchez de la Campa, A.M., González-Castanedo, Y., Fernández-Caliani, J.C., Gonzalez, I., Romero, A., 2013. Contribution of mine wastes to atmospheric metal deposition in the surrounding area of an abandoned heavily polluted mining district (Rio Tinto mines, Spain). *Sci. Total Environ.* 449, 363–372.
doi:<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.01.076>
- Catapano, I., Affinito, A., Bertolla, L., Porsani, J.L., Soldovieri, F., 2014. Oil spill monitoring via microwave tomography enhanced GPR surveys. *J. Appl. Geophys.* 108, 95–103.
doi:<https://doi.org/10.1016/j.jappgeo.2014.06.017>
- Chanillo, S., 1990. A problem in electrical prospecting and an n -dimensional Borg-Levinson theorem. *Proc. Am. Math. Soc.* 108, 761–767.
- Chae Jung, M., 2001. Heavy metal contamination of soils and waters in and around the Imcheon Au–Ag mine, Korea. *Appl Geochem* 16:1369–1386
- Chae Jung, M., 2008. Contamination by Cd, Cu, Pb, and Zn in mine wastes from abandoned metal mines classified as mineralization types in Korea. *Environ Geochem Health* 30:205–217
- Chester, R., Nimmo, M., Preston, M.R., 1999. The trace metal chemistry of atmospheric dry deposition samples collected at Cap Ferrat: a coastal site in the Western Mediterranean. *Mar. Chem.* 68, 15–30.
- Chira-Oliva, P., Barbalho-Pires, D., Ribeiro-Cruz, J., 2015. Environmental Study of the Bragança City Landfill (Brazil) Applying Ground Penetrating Radar. doi:10.3997/2214-4609.201413820
- Chrastný, V., Vaněk, A., Teper, L., Cabala, J., Procházka, J., Pechar, L., Drahotka, P., Penížek, V., Komárek, M., Novák, M., 2012. Geochemical position of Pb, Zn and Cd in soils near the Olkusz mine/smelter, South Poland: Effects of land use, type of contamination and

- distance from pollution source. *Environ. Monit. Assess.* 184, 2517–2536.
doi:10.1007/s10661-011-2135-2
- Chopin, E.I.B., Alloway, B.J., 2007. Trace element partitioning and soil particle characterization around mining and smelting areas at Tharsis, Ríotinto and Huelva, SW Spain. *Sci Total Environ* 373:488–500
- Chopin, E., Black, S., Hodson, M.E., Coleman, M.L., Alloway, B.J., 2003. A preliminary investigation into mining and smelting impacts on trace element concentrations in the soils and vegetation around Tharsis, SW Spain. *Miner Mag* 67:279–288
- Conesa, H.M., Faz, Á., Arnaldos, R., 2006. Heavy metal accumulation and tolerance in plants from mine tailings of the semiarid Cartagena–La Unión mining district (SE Spain). *Sci. Total Environ.* 366, 1–11. doi:https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.12.008
- Contreras, F., Dueñas, J., 2010. La minería y la metalurgia en el Alto Guadalquivir: desde sus orígenes hasta nuestros días. Instituto de Estudios Giennenses, Diputación de Jaén.
- Cook, J.C., 1975. Radar transparencies of mine and tunnel rocks. *Geophysics* 40, 865–885.
doi:10.1190/1.1440573
- Cooke, J.A., Johnson, M.S., 2002. Ecological restoration of land with particular reference to the mining of metals and industrial minerals: a review of theory and practice. *Environ. Rev.* 10, 41–71.
- Cortada, U., Collins, M., 2013. The nature and contamination of sediments in the Plentzia estuary (Biscay province , Spain). *Geogaceta* 54, 147–150.
- Cortada, U., Martínez, J., Rey, J., Hidalgo, M.C., Sandoval, S., 2017. Assessment of tailings pond seals using geophysical and hydrochemical techniques. *Eng Geol* 223:59–70
- Costagliola, P., Benvenuti, M., Chiarantini, L., Bianchi, S., Benedetto, F. Di, Paolieri, M., Rossato, L., 2008. Impact of ancient metal smelting on arsenic pollution in the Pecora River Valley, Southern Tuscany, Italy. *Appl. Geochemistry* 23, 1241–1259.
doi:10.1016/j.apgeochem.2008.01.005
- Csavina, J., Landazuli, A., Wonaschütz, A., Rine, K., Rheinheimer, P., Barbaris, B., Conant, W., Saez, A.E., Betterton, E.A., 2011. Metal and metalloid contaminants in atmospheric aerosols from mining operations. *Water Air Soil Pollut.* 221, 145–157.

<http://dx.doi.org/10.1007/s11270-011-0777-x>.

- Csavina, J., Field, J., Taylor, M.P., Gao, S., Landazuli, A., Betterton, E.A., Saez, A.E., 2012. A review on the importance of metals and metalloids in atmospheric dust and aerosol from mining operations. *Sci. Total Environ.* 433, 58–73. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.06.013>.
- Csavina, J., Taylor, M.P., Félix, O., Rine, K.P., Eduardo Sáez, A., Betterton, E.A., 2014. Size-resolved dust and aerosol contaminants associated with copper and lead smelting emissions: Implications for emission management and human health. *Sci. Total Environ.* 493, 750–756. doi:<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.06.031>
- Dahlin, T., Aronsson, P., Thörnelöf, M., 2014. Soil resistivity monitoring of an irrigation experiment. *Near Surface Geophysics*, 12(1). <https://doi.org/10.3997/1873-0604.2013035>
- Dahlin, T., Zhou, B., 2004. A numerical comparison of 2D resistivity imaging with 10 electrode arrays. *Geophys. Prospect.* 52, 379–398.
- Davis, J.L., Annan, A.P., 1989. Ground-penetrating radar for high-resolution mapping of soil and rock stratigraphy. *Geophys. Prospect.* 37, 531–551.
- Davies, B.E., Bailing, R.C., 1990. Heavy metals in soils in north Somerset, England, with special reference to contamination from base metal mining in the Mendips. *Environ. Geochem. Health* 12, 291–300. doi:10.1007/BF01783454
- Davis, J.L., Scott, W.J., Morey, R.M., Annan, A.P., 1976. Impulse radar experiments on permafrost near Tuktoyaktuk, Northwest Territories. *Can. J. Earth Sci.* 13, 1584–1590. doi:10.1139/e76-165
- de Lacerda, L.D., Salomons, W., 1997. Mercury from gold and silver mining: a chemical time bomb. Springer, Berlin Heidelberg. New York.
- De la Torre, M.J., Hidalgo, M.C., Rey, J., Martínez, J., 2012. Mineralogical characterization of tailing dams: incidence of abandoned mining works on soil pollution (Linares, Jaén). *Geophys. Res. Abstr.* 14.
- Demina, M.E., 1970. Mathematical Methods in Geology (Chronicle for the Period from September 1964 to September 1966) BT - Topics in Mathematical Geology, in: Romanova, M.A., Sarmanov, O. V (Eds.), . Springer US, Boston, MA, pp. 279–281.

doi:10.1007/978-1-4899-2708-8_26

Dick, G.J., Eberhardt, E., Cabrejo-Liévano, A.G., Stead, D., Rose, N.D., 2014. Development of an early-warning time-of-failure analysis methodology for open-pit mine slopes utilizing ground-based slope stability radar monitoring data. *Can. Geotech. J.* 52, 515–529.

Directive 2008/105/EC, 2008. On environmental quality standards in the field of water policy. *Off. J. Eur. Union* 348, 84–97.

Domínguez, M.T., Alegre, J.M., Madejón, P., Madejón, E., Burgos, P., Cabrera, F., Marañón, T., Murillo, J.M., 2016. River banks and channels as hotspots of soil pollution after large-scale remediation of a river basin. *Geoderma* 261, 133–140.
doi:10.1016/j.geoderma.2015.07.008

Donovan, P.P., Feeley, D.T., Canavan, P.P., 1969. Lead contamination in mining areas in Western Ireland II.—Survey of animals, pastures, foods and waters. *J. Sci. Food Agric.* 20, 43–45.

Douay, F., Roussel, H., Pruvot, C., Waterlot, C., 2008. Impact of a smelter closedown on metal content of wheat cultivated in the neighbourhood. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 15, 162–169.
<http://dx.doi.org/10.1065/espr2006.12.366>.

Dudka, S., Piotrowska, M., Chlopecka, A., Witek, T., 1995. Trace metal contamination of soils and crop plants by the mining and smelting industry in Upper Silesia, South Poland. *J Geochem Explor* 52:237–250

Duruibe, J.O., Ogwuegbu, M.O.C., Ekwurugwu, J.N., 2007. Heavy metal pollution and human biotoxic effects. *Int J Phys Sci* 2:112–118

Edwards, L.S., 1977. A modified pseudosection for resistivity and IP. *Geophysics*, 42, 1020- 1036.

Elouear, Z., Bouhamed, F., Boujelben, N., Bouzid, J., 2016. Assessment of toxic metals dispersed from improperly disposed tailing, Jebel Ressay mine, NE Tunisia. *Environ. Earth Sci.* 75, 254. doi:10.1007/s12665-015-5035-x

Escudero, A., 1998. Minería e industrialización en Vizcaya. *Crítica*.

Escudero, A., Perceval-Verde, M.A.P., 1994. Treinta años de estudio sobre minería. *Areas. Rev. Int. Ciencias Soc.* 11–31.

- ESDAT, 2013. Dutch Target and Intervention Values, 2000 (the New Dutch List). VROM: Former Ministry of Housing, Spatial Planning and the Environment (presently Ministry of Infrastructure and the Environment)
- Essington, M.E., 2015. Soil and water chemistry: an integrative approach. CRC press.
- Ettler, V., 2015. Soil contamination near non-ferrous metal smelters: A review. *Appl. Geochemistry* 64, 56–74. doi:10.1016/j.apgeochem.2015.09.020
- Ettler, V., Vanek, A., Mihaljevic, M., Bezdicka, P., 2005a. Contrasting lead speciation in forest and tilled soils heavily polluted by lead metallurgy. *Chemosphere* 58, 1449–1459. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.09.084>.
- Ettler, V., Johan, Z., Barronnet, A., Jankovský, F., Gilles, C., Mihaljevic, M., Sebek, O., Strnad, L., Bezdicka, P., 2005b. Mineralogy of air-pollution-control residues from a secondary lead smelter: environmental implications. *Environ. Sci. Technol.* 39, 9309–9316. <http://dx.doi.org/10.1021/es0509174>.
- Ettler, V., Johan, Z., Křibek, B., Šebek, O., Mihaljevič, M., 2009. Mineralogy and environmental stability of slags from the Tsumeb smelter, Namibia. *Appl. Geochemistry* 24, 1–15. doi:10.1016/j.apgeochem.2008.10.003
- Ettler, V., Tejnecký, V., Mihaljevic, M., Sebek, O., Zuna, M., Vanek, A., 2010. Antimony mobility in lead smelter-polluted soils. *Geoderma* 155, 409–418. <http://dx.doi.org/10.1016/j.geoderma.2009.12.027>.
- Everett, M.E., 2013. Near-surface applied geophysics. Cambridge University Press.
- Facchinelli, A., Sacchi, E., Mallen, L., 2001. Multivariate statistical and GIS-based approach to identify heavy metal sources in soils. *Environ. Pollut.* 114, 313–324. doi:10.1016/S0269-7491(00)00243-8
- Fernández, J.P., Grande, J.A., De la Torre, M.L., Valente, T., 2013. Contribution of GPR and magnetic methods to the definition of the internal structure of a clogged mining dam in the Riotinto Mine SW Spain. *Water Resour. For. Oc. Mar. Ecosyst.* 735–742.
- Ferrara, R., 1999. Mercury Mines in Europe: Assessment of Emissions and Environmental Contamination BT - Mercury Contaminated Sites: Characterization, Risk Assessment and Remediation, in: Ebinghaus, R., Turner, R.R., de Lacerda, L.D., Vasiliev, O., Salomons,

- W. (Eds.), . Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, pp. 51–72. doi:10.1007/978-3-662-03754-6_2
- Fersman, A.E., 1934. *Geokhimiya*, Vol. 1. Leningrad, Goskhimizdat.
- French, H. K., Hardbattle, C., Binley, A., Winship, P., Jakobsen, L., 2002. Monitoring snowmelt induced unsaturated flow and transport using electrical resistivity tomography. *Journal of Hydrology*, 267(3–4), 273–284. [https://doi.org/10.1016/S0022-1694\(02\)00156-7](https://doi.org/10.1016/S0022-1694(02)00156-7)
- Figuroa, D., 2002. The Effect of the Private Sector on the Nation-State and its Influence on Chile’s Environmental Regulatory Framework Since 1990. Proc. 2001 Berlin Conf. Hum. Dimens. Glob. Environ. Chang. “Global Environ. Chang. Nation State”, Potsdam Inst. Clim. Impact Res. Potsdam 426–433.
- Filippi, M., Drahotá, P., Machovič, V., Böhmová, V., Mihaljevič, M., 2015. Arsenic mineralogy and mobility in the arsenic-rich historical mine waste dump. *Sci. Total Environ.* 536, 713–728. doi:10.1016/j.scitotenv.2015.07.113
- Fontboté, J., 1982. Mapa geológico y memoria explicativa de la hoja 70 (Linares), escala 1:200.000. Inst. Geológico y Min. España, Madrid.
- Gäbler, H.E., Schneider, J., 2000. Assessment of heavy-metal contamination of floodplain soils due to mining and mineral processing in the Harz Mountains, Germany. *Environ Geol* 39(7):774–782
- García-Fernández, J.M., Gallego, J., 2009. Proyecto de clausura y restauración del depósito de procesos d tratamiento de industrias extractivas abandonado “0905-2- 0002”. EGMASA, Cons. Medio Ambient. Junta Andalucía, non Publ.
- García, M.M., Moreno-Grau, S., García, J.M., Moreno, J., Bayo, J., Perez, J.G., Moreno-Clavel, J., 2001. Distribution of the metals lead, cadmium, copper, and zinc in the top soil of Cartagena, Spain. *Water Air Soil Pollut* 131:329–347
- Garfinkel, Y., Klimscha, F., Shalev, S., Rosenberg, D., 2014. The Beginning of Metallurgy in the Southern Levant: A Late 6th Millennium CalBC Copper Awl from Tel Tsaf, Israel. *PLoS One* 9, e92591. doi:10.1371/journal.pone.0092591
- Gee, G.W., Bauder, J.W., 1979. Particle Size Analysis by Hydrometer: A Simplified Method for

- Routine Textural Analysis and a Sensitivity Test of Measurement Parameters1. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 43, 1004. doi:10.2136/sssaj1979.03615995004300050038x
- Gomez-González, M.A., Garcia-Guinea, J., Laborda, F., Garrido, F., 2015. Thallium occurrence and partitioning in soils and sediments affected by mining activities in Madrid province (Spain). *Sci Total Environ* 536:268–278
- Gómez-Ortiz, D., Martín-Crespo, T., 2012. Assessing the risk of subsidence of a sinkhole collapse using ground penetrating radar and electrical resistivity tomography. *Eng. Geol.* 149–150, 1–12. doi:https://doi.org/10.1016/j.enggeo.2012.07.022
- Gomez-Ortiz, D., Martin-Crespo, T., Esbrí, J., 2010. Geoenvironmental characterization of the San Quintín mine tailings, Ciudad Real (Spain). *Dyna* 77, 131–140.
- Gomez-Ros, J.M., Garcia, G., Peñas, J.M., 2013. Assessment of restoration success of former metal mining areas after 30 years in a highly polluted Mediterranean mining area: Cartagena-La Unión. *Ecol. Eng.* 57, 393–402.
- Govett, G.J.S., 1977. World Mineral Supplies—the role of exploration geochemistry. In *Geochemical Exploration. J. Geochem. Explor.* 8, 3–16.
- González Ramón, A., Gollonet Fernández de Trespalacios, J., Benavente Herrera, J., Hidalgo, M.C., Martín Lechado, C., Molina Molina, A., López Martos, J.J., Peinado Parra, T. y Rubio Campos, J.C., 2002. Libro Homenaje a Manuel del Valle Cardenete, Capítulo: Acuíferos Del Borde De La Meseta En La Provincia De Jaén, 219-229.
- Grabill, J.C.H., 1890. Old West Smelter in Deadwood, South Dakota.
- Grattan, J.P., Adams, R.B., Friedman, H., Gilbertson, D.D., Haylock, K.I., Hunt, C.O., Kent, M., 2016. The first polluted river? Repeated copper contamination of fluvial sediments associated with Late Neolithic human activity in southern Jordan. *Sci. Total Environ.* 573, 247–257. doi:10.1016/J.SCITOTENV.2016.08.106
- Gratton, W.S., Nkongolo, K.K., Spiers, G.A., 2000. Heavy metal accumulation in soil and jack pine (*Pinus banksiana*) needles in Sudbury, Ontario, Canada. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 64, 550–557. doi:10.1007/s001280000038
- Gray, S., 1720. An account of some new electrical experiments. By Mr. Stephen Gray. *Philos. Trans.* 31, 104–107.

- Griffiths, D.H., Barker, R.D., 1993. Two-dimensional resistivity imaging and modelling in areas of complex geology. *J. Appl. Geophys.* 29, 211–226.
- Gutiérrez-Guzmán J (1999) Las minas de Linares. Apuntes históricos. Colegio Oficial de Ingenieros Técnicos de Minas de Linares, Linares, p 667
- Gutiérrez, M., Wu, S.S., Rodriguez, J.R., Jones, A.D., Lockwood, B.E., 2016. Assessing the State of Contamination in a Historic Mining Town Using Sediment Chemistry. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 70, 747–756. doi:10.1007/s00244-016-0265-9
- Halleux, L., Feller, P., Monjoie, A., Pissart, R., 1992. Ground penetrating and borehole radar surveys in the Borth salt mine (FRG), in: Fourth International Conference on Ground Penetrating Radar.
- Hanna, S., Munasinghe, M., 1995. Property rights and the environment: social and ecological issues. World Bank Publications.
- Hannigan, R., 2007. What goes around comes around: Today's environmental geochemistry. *Concepts and applications in Environmental geochemistry*, 5, 1, 1-6.
- Harberd, D.J., 1962. Application of a Multivariate Technique to Ecological Survey. *J. Ecol.* 50, 1–17. doi:10.2307/2257187
- Haynie, K.L., Khan, S.D., 2016. Shallow subsurface detection of buried weathered hydrocarbons using GPR and EMI. *Mar. Pet. Geol.* 77, 116–123. doi:10.1016/j.marpetgeo.2016.06.006
- Heights, M., Loke, D.M., 1999. Electrical imaging surveys for environmental and engineering studies. *Cangkat Minden Lorong* 6574525, 63.
- Herbert, R.B., 1997. Partitioning of heavy metals in podzol soils contaminated by mine drainage waters, Dalarna, Sweden. *Water. Air. Soil Pollut.* 96, 39–59. doi:10.1007/BF02407195
- Hermozilha, H., Grangeia, C., Matias, M.S., 2010. An integrated 3D constant offset GPR and resistivity survey on a sealed landfill - Ilhavo, NW Portugal. *J. Appl. Geophys.* 70, 58–71. doi:10.1016/j.jappgeo.2009.11.004
- Hickey, R.J., Schoff, E.P., Clelland, R.C., 1967. Relationship Between Air Pollution and Certain Chronic Disease Death Rates. *Arch. Environ. Heal. An Int. J.* 15, 728–738.

doi:10.1080/00039896.1967.10664990

- Hidalgo-López, A.A., Loke, M.H., Oscar-Fanton, G., Cara-Rubí, E., 2004. Técnicas prácticas para investigación de resistividad en dos y tres dimensiones (Tomografía Eléctrica 2D y 3D) 600, 1–36.
- Hidalgo, M.C., Benavente, J., El Mabrouki, K., Rey, J., 2006. Estudio hidroquímico comparativo en dos sectores con minas abandonadas de sulfuros metálicos: distrito de Linares-La Carolina (Jaén). *Geogaceta* 39.
- Hidalgo, M.C., Rey, J., Benavente, J., 2011. Impact of abandoned mining works on surface water quality (the Linares-La Carolina district, Spain). *Int. Multidiscip. Sci. Geoconference SGEM* 903–910.
- Hidalgo, M.C., Rey, J., Benavente, J., Martínez, J., 2010. Hydrogeochemistry of abandoned Pb sulphide mines: The mining district of La Carolina (southern Spain). *Environ. Earth Sci.* 61, 37–46. doi:10.1007/s12665-009-0318-8
- Hidalgo, M.C., Rojas, D., Benavente, J., Rey, J., Martínez, J., De La Torre, M.J., 2014. Contaminación de aguas y suelos en el entorno de una escombrera de fundición (Distrito Minero de Linares, Jaén). II Segundo Congreso Ibérico de las Aguas Subterráneas (CIAS2014), pp 425–426
- Holmes, J.A., Franklin, E.C., Gould, R.A., 1915. Report of the Selby smelter commission. *Dep. Inter. Bur. mines bulletin* 9, 1–612.
- Horák, J., Hejzman, M., 2016. 800 years of mining and smelting in Kutná Hora region (the Czech Republic)-spatial and multivariate meta-analysis of contamination studies. *J. Soils Sediments* 16, 1584–1598. doi:10.1007/s11368-015-1328-7
- Hou, X., Parent, M., Savard, M.M., Tasse, N., Begin, C., Marion, J., 2006. Lead concentrations and isotope ratios in the exchangeable fraction: tracing soil contamination near a copper smelter. *Geochem.: Explor., Environ., Anal.* 6, 229–236. [http://dx. doi.org/10.1144/1467-7873/05-092](http://dx.doi.org/10.1144/1467-7873/05-092).
- Hürkamp, K., Raab, T., Völkel, J., 2009. Lead pollution of floodplain soils in a historic mining area-age, distribution and binding forms. *Water Air Soil Pollut* 201:331–345
- Ibañez, N., 2011. Gigantismo industrial: racionalización y productivismo de entreguerras en la

ría de Bilbao. Catarata.

- Ishiyama, T., Blacquiere, G., Verschuur, D.J., Mulder, W., 2016. 3D surface-wave estimation and separation using a closed-loop approach. *Geophys. Prospect.* 64, 1413–1427.
- Islam, M. S., Ahmed, M. K., Raknuzzaman, M., Habibullah Al Mamun, M., Islam, M. K., 2015. Heavy metal pollution in surface water and sediment: A preliminary assessment of an urban river in a developing country. *Ecological Indicators*, 48, 282–291.
<https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2014.08.016>
- Ji, K., Kim, J., Lee, M., Park, S., Kwon, H.J., Cheong, H.K. et al., 2013. Assessment of exposure to heavy metals and health risks among residents near abandoned metal mines in Goseong, Korea. *Environ Pollut* 178:322–328
- Jung, M.C., 2008. Contamination by Cd, Cu, Pb, and Zn in mine wastes from abandoned metal mines classified as mineralization types in Korea. *Environ. Geochem. Health* 30, 205–217.
[doi:10.1007/s10653-007-9109-x](https://doi.org/10.1007/s10653-007-9109-x)
- Junta de Andalucía, 2005. Mapa de suelos de Andalucía: Unidades edáficas. Cons. Medio Ambient. Junta Andalucía. Escala 1.
- Junta de Andalucía, 1986. Libro Blanco de la Minería Andaluza. Ed. Cons. Innovación, Cienc. y Empres. Sevilla.
- Junta de Andalucía RD 18/2015, 2015. Boletín Oficial de la Junta de Andalucía, Consejería de Medio Ambiente 74–225.
- Kabata-Pendias, A., Mukherjee, A., 2007. Trace elements from soil to human. Springer-Verlag, NewYork.
- Kartal, Ş., Aydın, Z., Tokaloğlu, Ş., 2006. Fractionation of metals in street sediment samples by using the BCR sequential extraction procedure and multivariate statistical elucidation of the data. *J. Hazard. Mater.* 132, 80–89.
- Kierczak, J., Potysz, A., Pietranik, A., Tyszka, R., Modelska, M., Néel, C., Ettler, V., Mihaljevič, M., 2013. Environmental impact of the historical Cu smelting in the Rudawy Janowickie Mountains (south-western Poland). *J. Geochemical Explor.* 124, 183–194.
[doi:10.1016/j.gexplo.2012.09.008](https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2012.09.008)

- Kilbride, C., Poole, J., Hutchings, T.R., 2006. A comparison of Cu, Pb, As, Cd, Zn, Fe, Ni and Mn determined by acid extraction/ICP-OES and ex situ field portable X-ray fluorescence analyses. *Environ. Pollut.* 143, 16–23. doi:10.1016/j.envpol.2005.11.013
- Kleinkopf, M.D., 1960. Spectrographic determination of trace elements in lake waters of northern Maine. *Geol. Soc. Am. Bull.* 71, 1231–1242.
- Kovács, E., Tamás, J., Frančišković-Bilinski, S., Omanović, D., Bilinski, H., Pižeta, I., 2012. Geochemical study of surface water and sediment at the abandoned Pb-Zn mining site at Gyöngyösoroszi, Hungary. *Fresenius Environ. Bull.* 21 (5a), 1212–1218.
- Křibek, B., Majer, V., Knésl, I., Keder, J., Mapani, B., Kamona, F., Mihaljevič, M., Ettler, V., Penížek, V., Vaněk, A., Sracek, O., 2015. Contamination of soil and grass in the Tsumeb smelter area, Namibia: Modeling of contaminants dispersion and ground geochemical verification. *Appl. Geochemistry* 64, 1–17. doi:10.1016/j.apgeochem.2015.07.006
- Krige, D.G., 1951. A statistical approach to some basic mine valuation problems on the Witwatersrand. *J. South. African Inst. Min. Metall.* 52, 119–139.
- Kurunov, I.F., 2017. European perspectives on the extractive metallurgy of iron. *Steel Transl.* 47, 37–42. doi:10.3103/S0967091217010090
- Lagerwerff, J. V., 1967. Heavy metal contamination of soils. *Agric. Qual. our Environ.* 85, 343–364.
- Lai, W.W.-L., Dérobert, X., Annan, P., 2017. A review of Ground Penetrating Radar application in civil engineering: A 30-year journey from Locating and Testing to Imaging and Diagnosis. *NDT E Int.*
- Lee, C.S.L., Li, X., Shi, W., Cheung, S.C.N., Thornton, I., 2006. Metal contamination in urban, suburban, and country park soils of Hong Kong: A study based on GIS and multivariate statistics. *Sci. Total Environ.* 356, 45–61. doi:10.1016/j.scitotenv.2005.03.024
- Lghoul, M., Teixidó, T., Peña, J.A., Kchikach, A., Guérin, R., Hakkou, R., 2012. Electrical and Seismic Tomography Used to Image the Structure of a Tailings Pond at the Abandoned Kettara Mine, Morocco. doi:10.3997/2214-4609.20143485
- Li, Z., Feng, X., Li, G., Bi, X., Sun, G., Zhu, J., Qin, H., Wang, J., 2011. Mercury and other metal and metalloid soil contamination near a Pb/Zn smelter in east Hunan province,

- China. *Appl. Geochem.* 26, 160–166. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2010.11.014>
- Li, X., Thornton, I., 2001. Chemical partitioning of trace and mayor elements in soils contaminated by mining and smelting activities. *Appl. Geochem.* 16, 1693–1706.
- Li, Z., Ma, Z., van der Kuijp, T.J., Yuan, Z., Huang, L., 2014. A review of soil heavy metal pollution from mines in China: Pollution and health risk assessment. *Sci. Total Environ.* 468–469, 843–853. doi:10.1016/j.scitotenv.2013.08.090
- Liénard, A., Brostaux, Y., Colinet, G., 2014. Soil contamination near a former Zn–Pb ore-treatment plant: Evaluation of deterministic factors and spatial structures at the landscape scale. *J. Geochemical Explor.* 147, 107–116. doi:10.1016/j.gexplo.2014.07.014
- Lillo, F., 1992. Geology and geochemistry of Linares-La Carolina Pb-ore field (Southeastern border of the Hesperian Massif). University of Leeds.
- Liu, J., Wang, J., Chen, Y., Xie, X., Qi, J., Lippold, H., Luo, D., Wang, C., Su, L., He, L., Wu, Q., 2016. Thallium transformation and partitioning during Pb–Zn smelting and environmental implications. *Environ. Pollut.* 212, 77–89. doi:10.1016/j.envpol.2016.01.046
- Liu, L., Zhou, C., Xiao, L., 1998. Imaging the interior of the Nathan Hale Monument in Coventry, Connecticut by GPR attenuation tomography, in: *7th International Conference on Ground Penetrating Radar, Proceedings*. pp. 775–778.
- Loke, M.H., Barker, R.D., 1996. Rapid least-squares inversion of apparent resistivity pseudosections by a quasi-Newton method. *Geophys. Prospect.* 44, 131–152.
- Loke, M.H., Dahlin, T., 2002. A comparison of the Gauss-Newton and quasi-Newton methods in resistivity imaging inversion. *J. Appl. Geophys.* 49, 149–162.
- Loska, K., Wiechuła, D., Korus, I., 2004. Metal contamination of farming soils affected by industry. *Environment International.* 30(2), pp.159–165. [https://doi.org/10.1016/S0160-4120\(03\)00157-0](https://doi.org/10.1016/S0160-4120(03)00157-0)
- Lottermoser, B.G., 2005. Evaporative mineral precipitates from a historical smelting slag dump, Río Tinto, Spain. *Neues Jb. Mineral. Abh.* 181, 183–190. <http://dx.doi.org/10.1127/0077-7757/2005/0016>.
- Lottermoser, B.G., 2010. *Mine Wastes (third edition): Characterization, treatment and environmental impacts, Mine Wastes (Third Edition): Characterization, Treatment and*

Environmental Impacts. doi:10.1007/978-3-642-12419-8

- Lu, X., Li, L.Y., Wang, L., Lei, K., Huang, J., Zhai, Y., 2009. Contamination assessment of mercury and arsenic in roadway dust from Baoji, China. *Atmos. Environ.* 43, 2489–2496. <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.01.048>.
- Lu, A., Wang, J., Qin, X., Wang, K., Han, P., Zhang, S., 2012. Multivariate and geostatistical analyses of the spatial distribution and origin of heavy metals in the agricultural soils in Shunyi, Beijing, China. *Sci. Total Environ.* 425, 66–74. doi:10.1016/j.scitotenv.2012.03.003
- Lu, X., Li, L.Y., Wang, L., Lei, K., Huang, J., Zhai, Y., 2009. Contamination assessment of mercury and arsenic in roadway dust from Baoji, China. *Atmos. Environ.* 43, 2489–2496.
- Luo, X.S., Yu, S., Zhu, Y.G., Li, X.D., 2011. Trace metal contamination in urban soils of China. *Science of The Total Environment*, 421–422 (Special Section: Reviews of Trace Metal Pollution in China), 17–30. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.04.020>
- Ma, X., Zuo, H., Tian, M., Zhang, L., Meng, J., Zhou, X., Min, N., Chang, X., Liu, Y., 2016. Assessment of heavy metals contamination in sediments from three adjacent regions of the Yellow River using metal chemical fractions and multivariate analysis techniques. *Chemosphere* 144, 264–272. doi:10.1016/j.chemosphere.2015.08.026
- Martín-Crespo, T., De Ignacio, C., Gómez-Ortiz, D., Martín-Velázquez, S., Lillo-Ramos, F.J., 2010. Monitoring study of the mine pond reclamation of Mina Concepción, Iberian Pyrite Belt (Spain). *Environ. Earth Sci.* 59, 1275–1284.
- Martín-Crespo, T., Gómez-Ortiz, D., Martín-Velázquez, S., Esbrí, J.M., de Ignacio-San José, C., Sánchez-García, M.J., Montoya-Montes, I., Martín-González, F., 2015. Abandoned mine tailings in cultural itineraries: Don Quixote Route (Spain). *Eng. Geol.* 197, 82–93. doi:<https://doi.org/10.1016/j.enggeo.2015.08.008>
- Martín-Crespo, T., Martín-Velázquez, S., Gómez-Ortiz, D., De Ignacio-San José, C., Lillo-Ramos, J., 2011. A geochemical and geophysical characterization of sulfide mine ponds at the Iberian Pyrite Belt (Spain). *Water. Air. Soil Pollut.* 217, 387–405. doi:10.1007/s11270-010-0595-6
- Martínez, J., 2002. Caracterización geoquímica y ambiental de los suelos en el sector minero de Linares. Ph. D. Thesis, Universidad Politecnica de Madrid.

- Martínez, J., Llamas Borrajo, J., De Miguel García, E., Rey Arrans, J., Hidalgo Estévez, M.C., Sáez Castillo, A.J., 2008a. Multivariate analysis of contamination in the mining district of Linares (Jaén, Spain). *Appl. Geochemistry* 23, 2324–2336. doi:10.1016/j.apgeochem.2008.03.014
- Martínez, J., Llamas, J., de Miguel, E., Rey, J., Hidalgo, M.C., Miguel, E. De, Rey, J., Hidalgo, M.C., 2007a. Determination of the geochemical background in a metal mining site: example of the mining district of Linares (South Spain). *J. Geochemical Explor.* 94, 19–29. doi:10.1016/j.gexplo.2007.05.001
- Martínez, J., Llamas, J.F., De Miguel, E., Rey, J., Hidalgo, M.C., 2008b. Soil contamination from urban and industrial activity: Example of the mining district of Linares (southern Spain). *Environ. Geol.* 54, 669–677. doi:10.1007/s00254-007-0836-1
- Martínez, J., Llamas, J.F., Miguel, E. De, Rey, J., Hidalgo, M.C., De Miguel, E., Rey, J., Hidalgo, M.C., 2007b. Application of the Visman method to the design of a soil sampling campaign in the mining district of Linares (Spain). *J. Geochemical Explor.* 92, 73–82. doi:10.1016/j.gexplo.2006.07.004
- Martínez, J., Hidalgo, M.C., Rey, J., Garrido, J., Kohfahld, C., Benavente, J., Rojas, D., 2016. A multidisciplinary characterization of a tailings pond in the Linares-La Carolina mining district, Spain. *J. Geochem. Explor.* 162, 62–71.
- Martínez, J., Rey, J., Carmen, M., Antonio, J., 2014. El georrádar como técnica de diagnóstico de presas mineras abandonadas . El distrito de Linares (Jaén , España) 63–66.
- Martínez, J., Rey, J., Duenas, J., Hidalgo, C., Benavente, J., 2012a. Electrical resistivity imaging survey to detect uncharted mine galleries in the mining district of Linares, Jaen, Spain. *J. Geophys. Eng.* 9, 82–89. doi:10.1088/1742-2132/9/1/010
- Martínez, J., Rey, J., Gutiérrez, L.M., Novo, A., Ortiz, A.J., Alejo, M., Galdón, J.M., 2015. Electrical resistivity imaging (ERI) and ground-penetrating radar (GPR) survey at the Giribaile site (upper Guadalquivir valley; southern Spain). *J. Appl. Geophys.* 123, 218–226. doi:https://doi.org/10.1016/j.jappgeo.2015.10.013
- Martínez, J., Rey, J., Hidalgo, M.C., Benavente, J., 2012b. Characterizing Abandoned Mining Dams by Geophysical (ERI) and Geochemical Methods : The Linares-La Carolina District (Southern Spain) 2955–2968. doi:10.1007/s11270-012-1079-7

- Martínez, J., Rey, J., Hidalgo, M.C., Benavente, J., 2012c. Characterizing abandoned mining dams by geophysical (ERI) and geochemical methods: The linares-la carolina district (Southern Spain). *Water. Air. Soil Pollut.* 223, 2955–2968. doi:10.1007/s11270-012-1079-7
- Martínez, J., Rey, J., Hidalgo, M.C., Garrido, J., Rojas, D., 2014. Influence of measurement conditions on the resolution of electrical resistivity imaging: The example of abandoned mining dams in the la Carolina District (Southern Spain). *Int. J. Miner. Process.* 133, 67–72. doi:10.1016/j.minpro.2014.09.008
- Martínez-Pagán, P., Faz Cano, A., Aracil, E., Arocena, J.M., 2009. Electrical resistivity imaging revealed the spatial properties of mine tailing ponds in the Sierra Minera of Southeast Spain. *J. Environ. Eng. Geophys.* 14, 63–76.
- Martínez-Pagán, P., Faz, A., Acosta, J.A., Carmona, D.M., Martínez-Martínez, S., 2011. A multidisciplinary study for mining landscape reclamation. A study case on two tailing ponds in the Region of Murcia (SE Spain). *Phys. Chem. Earth* 36, 1331–1344.
- Martínez-Pagán, P., Gómez-Ortiz, D., Martín-Crespo, T., Manteca, J.I., Rosique, M., 2013. The electrical resistivity tomography method in the detection of shallow mining cavities. A case study on the Victoria Cave, Cartagena (SE Spain). *Eng. Geol.* 156, 1–10. doi:<https://doi.org/10.1016/j.enggeo.2013.01.013>
- Martley, E., Gulson, B., Louie, H., Wu, M., Di, P., 2004. Metal partitioning in soil profiles in the vicinity of an industrial complex, new SouthWales, Australia. *Geochem.: Explor., Environ., Anal.* 4, 171–179. <http://dx.doi.org/10.1144/1467-7873/03-030>.
- Matheron, G., 1962. *Traité de géostatistique appliquée*. 1 (1962). Editions Technip.
- Maury, S., Balaji, S., 2015. Application of resistivity and GPR techniques for the characterization of the coastal litho-stratigraphy and aquifer vulnerability due to seawater intrusion. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 165, 104–116. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ecss.2015.09.006>
- Melanson, D.M., White, D.J., Samson, C., Bellefleur, G., Schetselaar, E., Schmitt, D.R., 2015. Mode-converted volcanogenic massive sulphide ore lens reflections in vertical seismic profiles from Flin Flon, Manitoba, Canada. *Geophys. Prospect.* 63, 849–860.
- Menezes, M.D. de, Silva, S.H.G., Mello, C.R. de, Owens, P.R., Curi, N., 2016. Spatial

- prediction of soil properties in two contrasting physiographic regions in Brazil. *Sci. Agric.* 73, 274–285. doi:10.1590/0103-9016-2015-0071
- Mil-Homens, M., Costa, A.M., Fonseca, S., Trancoso, M.A., Lopes, C., Serrano, R., Sousa, R., 2013. Characterization of heavy-metal contamination in surface sediments of the minho river estuary by way of factor analysis. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 64, 617–631. doi:10.1007/s00244-012-9861-5
- Mleczek, M., Rutkowski, P., Niedzielski, P., Goliński, P., Gąsecka, M., Kozubik, T., Dąbrowski, J., Budzyńska, S., Pakuła, J., 2016. The role of selected tree species in industrial sewage sludge/flotation tailing management. *Int J Phytoremediat* 18(11):1086–1095
- Mukherjee, D., Heggy, E., Khan, S.D., 2010. Geoelectrical constraints on radar probing of shallow water-saturated zones within karstified carbonates in semi-arid environments. *J. Appl. Geophys.* 70, 181–191.
- Mundry, E., 1980. The effect of a finite distance between potential electrodes on Schlumberger resistivity measurements—A simple correction graph. *Geophysics* 45, 1872–1875.
- Nahmani, J., Hodson, M.E., Black, S., 2007. Effect of metals on life cycle parameters of the earthworm *Eisenia fetida* exposed to field-contaminated, metal-polluted soils. *Environ. Pollut.* 149, 44–58. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2006.12.018>.
- Narendrula, R., Nkongolo, K.K., Beckett, P., Spiers, G., 2013. Total and bioavailable metals in two contrasting mining regions (Sudbury in Canada and Lubumbashi in DR Congo): relation to genetic variation in plant populations. *Chem. Ecol.* 29, 111–127. <http://dx.doi.org/10.1080/02757540.2012.696617>.
- Navarro, A., Cardellach, E., Mendoza, J.L., Corbella, M., Domenech, L.M., 2008. Metal mobilization from base-metal smelting slag dumps in Sierra Almagrera (Almeria, Spain). *Appl. Geochem.* 23, 895–913. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2007.07.012>.
- Nava-Ruiz, C., Méndez-Armenta, M., 2014. Cadmium, Lead, Thallium: Occurrence, Neurotoxicity and Histopathological Changes of the Nervous System, in: Lichtfouse, E., Schwarzbauer, J., Robert, D. (Eds.), *Pollutant Diseases, Remediation and Recycling*. Springer International Publishing, Cham, pp. 321–349. doi:10.1007/978-3-319-02387-8_6
- NEPA, 1982. The National Environmental Policy Act of 1969 4.

- Neto, P.X., Medeiros, W.E., 2006. A practical approach to correct attenuation effects in GPR data. *J. Appl. Geophys.* 59, 140–151.
- Newbold, J., 2006. Chile's environmental momentum: ISO 14001 and the large-scale mining industry - Case studies from the state and private sector. *J. Clean. Prod.* 14, 248–261. doi:10.1016/j.jclepro.2004.05.010
- Niemeyer, J. C., Moreira-Santos, M., Nogueira, M. A., Carvalho, G. M., Ribeiro, R., Da Silva, E. M., & Sousa, J. P. (2010). Environmental risk assessment of a metal-contaminated area in the Tropics. Tier I: Screening phase. *Journal of Soils and Sediments*, 10(8), 1557–1571. <https://doi.org/10.1007/s11368-010-0255-x>
- Nieto, J.M., Sarmiento, A.M., Olías, M., Cánovas, C.R., Riba, I., Kalman, J., Angel Delvalls, T., 2007. Acid mine drainage pollution in the Tinto and Odiel rivers (Iberian Pyrite Belt, SW Spain) and bioavailability of the transported metals to the Huelva Estuary. *Environ Int* 33:445–455
- Nnorom, I.C., Jarzyńska, G., Drewnowska, M., Dryżałowska, A., Kojta, A., Pankavec, S., Falandysz, J., 2013. Major and trace elements in sclerotium of *Pleurotus tuber-regium* (Ósū) mushroom—Dietary intake and risk in southeastern Nigeria. *J. Food Compos. Anal.* 29, 73–81. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jfca.2012.10.001>
- Nováková, T., Matys Grygar, T., Kotková, K., Elznicová, J., Strnad, L., Mihaljevič, M., Grygar, M., Kotková, K., Elznicová, J., 2015. Pollution assessment using local enrichment factors: the Berounka River (Czech Republic). *J. Soils Sediments* 16, 1081–1092. doi:10.1007/s11368-015-1315-z
- Odeh, I.O.A., McBratney, A.B., Chittleborough, D.J., 1995. Further results on prediction of soil properties from terrain attributes: heterotopic cokriging and regression-kriging. *Geoderma* 67, 215–226. doi:10.1016/0016-7061(95)00007-B
- Olías, M., Nieto, J., 2015. Background Conditions and Mining Pollution throughout History in the Río Tinto (SW Spain). *Environments* 2, 295–316. doi:10.3390/environments2030295
- Olías, M., Cánovas, C.R., Macías, F., Basallote, M.D., Nieto, J.M., 2020. The Evolution of Pollutant Concentrations in a River Severely Affected by Acid Mine Drainage: Río Tinto (SW Spain). *Minerals*, 10(7), 598.
- Omanović, D., Pižeta, I., Vukosav, P., Kovács, E., Frančišković-Bilinski, S., Tamás, J., 2015.

- Assessing element distribution and speciation in a stream at abandoned Pb–Zn mining site by combining classical, in-situ DGT and modelling approaches. *Sci. Total Environ.* 511, 423–434. doi:10.1016/j.scitotenv.2014.12.076
- Pacyna, J.M., Pacyna, E.G., Aas, W., 2009. Changes of emissions and atmospheric deposition of mercury, lead, and cadmium. *Atmos. Environ.* 43, 117–127. doi:https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.09.066
- Parchas, C., Tabbagh, A., 1980. Simultaneous measurements of electrical conductivity and magnetic susceptibility of the ground in electromagnetic prospecting, in: *Proceedings of the 18th International Symposium on Archaeometry and Archaeological Prospection*, Bonn, 14-17 March 1978. Rheinland-Verlag in Kommission bei R. Habelt Verlag, pp. 682–691.
- Parekh, P.P., Ghauri, B., Siddiqi, Z.R., Husain, L., 1967. The use of chemical and statistical methods to identify sources of selected elements in ambient air aerosols in Karachi, Pakistan. *Atmos. Environ.* 21, 1267–1274. doi:https://doi.org/10.1016/0004-6981(67)90073-X
- Parsons, M.B., Bird, D.K., Einaudi, M.T., Alpers, C.N., 2001. Geochemical and mineralogical controls on trace element release from the Penn Mine base-metal slag dump, California. *Appl. Geochemistry* 16, 1567–1593. doi:10.1016/S0883-2927(01)00032-4
- Pascaud, G., Leveque, T., Soubrand, M., Boussen, S., Joussein, E., Dumat, C., 2014. Environmental and health risk assessment of Pb, Zn, As and Sb in soccer field soils and sediments from mine tailings: Solid speciation and bioaccessibility. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 21, 4254–4264. doi:10.1007/s11356-013-2297-2
- Pearson, K., 1895. Note on regression and inheritance in the case of two parents. *Proc. R. Soc. London* 58, 240–242.
- Peinado, F.M., Ruano, S.M., González, M.G.B., Molina, C.E., 2010. A rapid field procedure for screening trace elements in polluted soil using portable X-ray fluorescence (PXRF). *Geoderma* 159, 76–82. doi:10.1016/j.geoderma.2010.06.019
- Pelfrêne, A., Douay, F., Richard, A., Roussel, H., Girondelot, B., 2013. Assessment of potential health risk for inhabitants living near a former lead smelter. Part 2: Site-specific human health risk assessment of Cd and Pb contamination in kitchen gardens. *Environ. Monit. Assess.* 185, 2999–3012. doi:10.1007/s10661-012-2767-x

- Petta, R.A., Sindern, S., Souza, R.F., Campos, T.F.C., 2014. Influence of mining activity on the downstream sediments of scheelite mines in Currais Novos (NE Brazil). *Environ. Earth Sci.* 72, 1843–1852. doi:10.1007/s12665-014-3093-0
- Pekey, H., 2006. The distribution and sources of heavy metals in Izmit Bay surface sediments affected by a polluted stream. *Mar Pollut Bull* 52:1197–1208
- Piatak, N.M., Seal, I.I.R.R., Hammarstrom, J.M., 2004. Mineralogical and geochemical controls on the release of trace elements from slag produced by base- and preciousmetal smelting at abandoned mine sites. *Atmos. Environ.* 19, 1039. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2004.01.005>.
- Placencia-Gómez, E., Parviainen, A., Hokkanen, T., Loukola-Ruskeeniemi, K., 2010. Integrated geophysical and geochemical study on AMD generation at the Haveri Au–Cu mine tailings, SW Finland. *Environ. Earth Sci.* 61, 1435–1447. doi:10.1007/s12665-010-0459-9
- Plant, J.A., Hale, M., & Ridgway, J., 1988. Developments in regional geochemistry for mineral exploration. *Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy. Section B. Applied Earth Science*, 97, 116–140.
- Porsani, J.L., Filho, W.M., Elis, V.R., Shimeles, F., Dourado, C., Moura, H.P., Dourado, J.C., Moura, H.P., 2004. The use of GPR and VES in delineating a contamination plume in a landfill site: A case study in SE Brazil. *J. Appl. Geophys.* 55, 199–209. doi:10.1016/j.jappgeo.2003.11.001
- Pueyo-Anchuela, O., Luzón, A., Gil Garbi, H., Pérez, A., Pocoví, A., Soriano, M.A., 2014. Combination of electromagnetic, geophysical methods and sedimentological studies for the development of 3D models in alluvial sediments affected by karst (Ebro Basin, NE Spain). *J. Appl. Geophys.* 102, 85–91.
- Pujari, P.R., Pardhi, P., Muduli, P., Harkare, P., Nanoti, M. V., 2007. Assessment of pollution near landfill site in Nagpur, India by resistivity imaging and GPR. *Environ. Monit. Assess.* 131, 489–500. doi:10.1007/s10661-006-9494-0
- Pyatt, F.B., 2001. Copper and lead bioaccumulation by *Acacia retinoides* and *Eucalyptus torquata* in sites contaminated as a consequence of extensive ancient mining activities in Cyprus. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 50 (1), 60–64. <http://dx.doi.org/10.1006/eesa.2001.2087>.

- Quevauviller, P., Lavigne, R., Cortez, L., 1989. Impact of industrial and mine drainage wastes on the heavy metal distribution in the drainage basin and estuary of the Sado River (Portugal). *Environ. Pollut.* 59, 267–286. doi:10.1016/0269-7491(89)90155-3
- Rapant, S., Dietzová, Z., Cicmanová, S., 2006. Environmental and health risk assessment in abandoned mining area, Zlata Idka, Slovakia. *Environ. Geol.* 51, 387–397. doi:10.1007/s00254-006-0334-x
- Ratha, D.S., Sahu, B.K., 1993. Source and distribution of metals in urban soils of Bombay, India, using multivariate statistical techniques. *Environ Geol* 22:276–285
- RCRA, 1976. Resource Conservation and Recovery Act 1976.
- Reimann, C., Caritat, P. de, 2000. Intrinsic flaws of element enrichment factors (EFs) in environmental geochemistry. *Environ. Sci. Technol.* 34, 5084–5091.
- Ren, Z. ling, Sivry, Y., Dai, J., Tharaud, M., Cordier, L., Zelano, I., Benedetti, M.F., 2015. Exploring Cd, Cu, Pb, and Zn dynamic speciation in mining and smelting-contaminated soils with stable isotopic exchange kinetics. *Appl. Geochemistry* 64, 157–163. doi:10.1016/j.apgeochem.2015.09.007
- Rey, J., Dueñas, J., Hidalgo, C., Benavente, J., 2013a. Electrical tomography applied to the detection of subsurface cavities. *J. Cave Karst Stud.* 75, 28–37. doi:10.4311/2011ES0242
- Rey, J., Martínez, J., Hidalgo, M.C., 2013b. Investigating fluvial features with electrical resistivity imaging and ground-penetrating radar: The Guadalquivir River terrace (Jaen, Southern Spain). *Sediment. Geol.* 295, 27–37. doi:https://doi.org/10.1016/j.sedgeo.2013.07.003
- Rey, J., Martínez, J., Hidalgo, M.C., Rojas, D., 2013c. Heavy metal pollution in the Quaternary Garza basin: A multidisciplinary study of the environmental risks posed by mining (Linares, southern Spain). *Catena* 110, 234–242. doi:10.1016/j.catena.2013.06.023
- Rey, J., Martínez, J., Mediavilla, R., Santisteban, J.I., Castaño, S., de la Losa, A., 2017. Geophysical characterization of stratigraphical surfaces: Basin floor and sedimentological architectural elements of Las Tablas de Daimiel (Quaternary of southern-central Spain). *J. Appl. Geophys.* 136, 387–399. doi:https://doi.org/10.1016/j.jappgeo.2016.11.020
- Rifkin, R.F., 2017. Gaining ethnoarchaeological insight into prehistoric southern African

- pigment mining practices. *J. Anthropol. Archaeol.* 48, 114–133.
doi:10.1016/j.jaa.2017.07.001
- Rijo, L., 1977. Modeling of electric and electromagnetic data.
- Rioja, A., 2002. *Apuntes de fitotecnia general*. Ciudad Real.
- Rojas, D., Benavente, J., Hidalgo, M.C., Rey, J., Martínez, J., 2012. Contenido total y fraccionamiento de metales y semimetales en las escombreras del distrito minero de Linares-La Carolina (Jaén). *Geotemas* 13:1495–1498
- Rubin, L.A., Fowler, J.C., 1978. Ground-probing radar for delineation of rock features. *Eng. Geol.* 12, 163–170. doi:https://doi.org/10.1016/0013-7952(78)90009-1
- Rubio, J. C., 2002. Presente y futuro de las aguas subterráneas en la provincia de Jaén. IGME.
- Russell, M., 2000. *Flint Mines in Neolithic Britain*. Tempus Pub Limited.
- Šajin, R., Aliu, M., Stafilov, T., Alijagić, J., 2013. Heavy metal contamination of topsoil around a lead and zinc smelter in Kosovska Mitrovica/Mitrovicë, Kosovo/Kosovë. *J. Geochemical Explor.* 134, 1–16. doi:10.1016/j.gexplo.2013.06.018
- Sandmeier, K.J., 2012. REFLEXW Version 7.0, Program for the Processing of Seismic, Acoustic or Electromagnetic Reflection, Refraction and Transmission Data. Software Manual, Karlsruhe, Germany.
- Sasaki, Y., 1992. Resolution of resistivity tomography inferred from numerical simulation. *Geophys. Prospect.* 40, 453–464.
- Scheinert, M., Kupsch, H., Bletz, B., 2009. Geochemical investigations of slags from the historical smelting in Freiberg, Erzgebirge (Germany). *Chem Erde* 69(1):81–90
- Schiff, K.C., Weisberg, S.B., 1999. Iron as a reference element for determining trace metal enrichment in Southern California coastal shelf sediments. *Mar. Environ. Res.* 48, 161–176. doi:10.1016/S0141-1136(99)00033-1
- Schiffler, M., Queitsch, M., Stolz, R., Meyer, H., Kukowski, N., 2017. Application of Hilbert-like transforms for enhanced processing of full tensor magnetic gradient data. *Geophys. Prospect.*

- Schmid, T.h., Rico, C., Rodríguez-Rastrero, M., Sierra, M.J., Díaz-Puente, M.J., Pelayo, M., Millán, R., 2013. Monitoring of the mercury mining site Almadén implementing remote sensing technologies. *Environ Res* 125:92–102
- Schneider, A.R., Morvan, X., Saby, N.P.A., Cancès, B., Ponthieu, M., Gommeaux, M., Marin, B., 2016. Multivariate spatial analyses of the distribution and origin of trace and major elements in soils surrounding a secondary lead smelter. *Environ Sci Pollut R* 23(15):15164–15174
- Shaw, C.F., Free, E.E., 1914. Agronomic and Soil Conditions in the Selby Smoke Zone. *Dep. Inter. Bur. mines Bulletin* 9.
- Shi, G., Chen, Z., Xu, S., Zhang, J., Wang, L., Bi, C., Teng, J., 2008. Potentially toxic metal contamination of urban soils and roadside dust in Shanghai, China. *Environ. Pollut.* 156, 251–260. doi:10.1016/j.envpol.2008.02.027
- Sichel, H.S., 1949. Mine valuation and maximum likelihood.
- Sichel, H.S., 1947. An experimental and theoretical investigation of bias error in mine sampling with special reference to narrow gold reefs. *Trans. Inst. Min. Met.* 56, 1–3.
- Sierra, C., Martínez, J., Menéndez-Aguado, J.M., Afif, E., Gallego, J.R., 2013. High intensity magnetic separation for the clean-up of a site polluted by lead metallurgy. *J. Hazard. Mater.* 248–249, 194–201. doi:10.1016/j.jhazmat.2013.01.011
- Sierra, C., Boado, C., Saavedra, A., Ordóñez, C., & Gallego, J. R., 2014. Origin, patterns and anthropogenic accumulation of potentially toxic elements (PTEs) in surface sediments of the Avilés estuary (Asturias, northern Spain). *Marine Pollution Bulletin*, 86(1–2), 530–538. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.06.052>
- Sindern, S., Tremöhlen, M., Dsikowitzky, L., Gronen, L., Schwarzbauer, J., Siregar, T.H., Ariyani, F., Irianto, H.E., 2016. Heavy metals in river and coast sediments of the Jakarta Bay region (Indonesia) — Geogenic versus anthropogenic sources. *Mar. Pollut. Bull.* 110, 624–633. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.06.003
- Skoog, D.A., Holler, F.J., Crouch, S.R., 2017. Principles of instrumental analysis. Cengage learning.
- Sobanska, S., Ledésert, B., Deneele, D., Laboudigue, A., 2000. Alteration in soils of slag

- particles resulting from lead smelting. *Comptes Rendus Acad Sci Paris Série 2 Terre Planètes Fase A* 331, 271–278.
- Solla, M., Lorenzo, H., Novo, A., Rial, F.I., 2010. Ground-penetrating radar assessment of the medieval arch bridge of San Antón, Galicia, Spain. *Archaeol. Prospect.* 17, 223–232. doi:10.1002/arp.390
- Soltanpour, P.N., Johnson, G.W., Workman, S.M., Jones, J.B., Miller, R.O., 1996. Inductively coupled plasma emission spectrometry and inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Methods Soil Anal. Part 3—Chemical Methods* 91–139.
- Sorooshian, A., Csavina, J., Shingler, T., Dey, S., Brechtel, F.J., Saez, A.E., Betterton, E.A., 2012. Hygroscopic and chemical properties of aerosols collected near a copper smelter: implications for public and environmental health. *Environ. Sci. Technol.* 46, 9473–9480. <http://dx.doi.org/10.1021/es302275k>.
- Store, H., Storz, W., Jacobs, F., 2000. Electrical resistivity tomography to investigate geological structures of earth's upper crust. *Geophys. Prospect.* 48, 455–471.
- Spearman, C., 1904. The proof and measurement of association between two things. *Am. J. Psychol.* 15, 72–101.
- Stafilov, T., Šajin, R., Pančevski, Z., Boev, B., Frontasyeva, M. V., Strelkova, L.P., 2010. Heavy metal contamination of topsoils around a lead and zinc smelter in the Republic of Macedonia. *J. Hazard. Mater.* 175, 896–914. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.10.094
- Stockmann, M., Hirsch, D., Lippmann-Pipke, J., Kupsch, H., 2013. Geochemical study of different-aged mining dump materials in the Freiberg mining district, Germany. *Environ. Earth Sci.* 68, 1153–1168. doi:10.1007/s12665-012-1817-6
- Stokes, G.G., 1851. *On the effect of the internal friction of fluids on the motion of pendulums.* Pitt Press Cambridge.
- Sudha, K., Israil, M., Mittal, S., Rai, J., 2009. Soil characterization using electrical resistivity tomography and geotechnical investigations. *Journal of Applied Geophysics*, 67(1), 74–79. <https://doi.org/10.1016/j.jappgeo.2008.09.012>
- Sundararajan, S., Khadanga, M.K., Kumar, J.P.P.J., Raghuraman, S., Vijaya, R., Jena, B.K., 2017. Ecological risk assessment of trace metal accumulation in sediments of Veraval

- Harbor, Gujarat, Arabian Sea. *Mar. Pollut. Bull.* 114, 592–601.
doi:10.1016/j.marpolbul.2016.09.016
- Sundaray, S.K., Nayak, B.B., Lin, S., Bhatta, D., Kumar, S., Bihari, B., Lin, S., Bhatta, D., 2011. Geochemical speciation and risk assessment of heavy metals in the river estuarine sediments-A case study: Mahanadi basin, India. *J. Hazard. Mater.* 186, 1837–1846.
doi:10.1016/j.jhazmat.2010.12.081
- Sutherland, R.A., 2000. Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii. *Environ. Geol.* 39, 611–627. doi:10.1007/s002540050473
- Sylvester, J., Uhlmann, G., 1986. A uniqueness theorem for an inverse boundary value problem in electrical prospecting. *Commun. Pure Appl. Math.* 39, 91–112.
- Takahashi, K., Preetz, H., Igel, J., 2011. Soil properties and performance of landmine detection by metal detector and ground-penetrating radar—soil characterisation and its verification by a field test. *J. Appl. Geophys.* 73, 368–377.
- Takijima, Y., Katsumi, F., Takezawa, K., 1973. Cadmium contamination of soils and rice plants caused by zinc mining: II. Soil conditions of contaminated paddy fields which influence heavy metal contents in rice. *Soil Sci. plant Nutr.* 19, 173–182.
- Tapete, D., Casagli, N., Luzi, G., Fanti, R., Gigli, G., Leva, D., 2013. Integrating radar and laser-based remote sensing techniques for monitoring structural deformation of archaeological monuments. *J. Archaeol. Sci.* 40, 176–189.
doi:https://doi.org/10.1016/j.jas.2012.07.024
- Tavakoli, S., Thunehed, H., Bauer, T., Weihed, P., Elming, S.-åke, 2016. Targeting VMS ore deposits within the upper 1.5 km of the crust in the central Skellefte District, northern Sweden, using 2D and 3D-resistivity/IP data. *Geophys. Prospect.*
- Tavares, J., Moreira, P.J., Pilotto, D.L., Pereira de Campos, T.M., 2016. The Use of Ground Penetrating Radar in Municipal Solid Waste Landfill Geotechnical Investigation. *J. Civ. Eng. Archit.* 10, 822–827. doi:10.17265/1934-7359/2016.07.011
- Telford, W.M., Geldart, L.P., Sheriff, R.E., 1990. *Applied Geophysics*. Cambridge University Press (770 pp.).
- Tembo, B.D., Sichilongo, K., Cernak, J., 2006. Distribution of copper, lead, cadmium and zinc

- concentrations in soils around Kabwe town in Zambia. *Chemosphere* 63, 497–501.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.08.002>.
- Temple, D., 1980. Zinc-lead blast furnace—the key developments. *Metall. Trans. B* 11, 343–352.
- Thornton, I., 1996. Impacts of mining on the environment: some local, regional and global issues. *Appl. Geochem.* 11, 355–361.
- Thurstone, L., 1931. Multivariate data analysis. *Psychol. Rev.* 38, 406–427.
- Tremel, A., Masson, P., Sterckeman, T., Baize, D., Mench, M., 1997. Thallium in French agrosystems—I. Thallium contents in arable soils. *Environ. Pollut.* 95, 293–302.
[doi:10.1016/S0269-7491\(96\)00145-5](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(96)00145-5)
- Tripp, A.C., Ward, S.H., Sill, W.R., Swift Jr, C.M., Petrick, W.R., 1978. Electromagnetic and Schlumberger resistivity sounding in the Roosevelt Hot Springs KGRA. *Geophysics* 43, 1450–1469.
- Udachin, V., Williamson, B.J., Purvis, O.W., Spiro, B., Dubbin, W., Brooks, S., Coste, B., Herrington, R.J., Mikhailova, I., 2003. Assessment of environmental impacts of active smelter operations and abandoned mines in Karabash, Ural Mountains of Russia. *Int. J. Sustain. Dev.* 11, 1–10. <http://dx.doi.org/10.1002/sd.211>.
- UNE 103101, 1995. Particle Size Analysis of a Soil by Screening. AENOR, Madrid.
- UNE 103200, 1993. Determination of Carbonate Content in Soils. AENOR, Madrid.
- UNE 103204, 1993. Organic Matter Content of a Soil by the Potassium Permanganate Method. AENOR, Madrid.
- UNE-ISO 10390, 2012. Soil quality. In: Determination of pH. AENOR, Madrid.
- Uriarte, R., 1986. Estructura, desarrollo y crisis de la siderurgia tradicional vizcaína (1700-1840). Universidad Autónoma de Barcelona, Facultad de Letras.
- US EPA, 1998. Field portable X-ray fluorescence spectrometry for the determination of elemental concentrations in soil and sediment. *Methods* 6200.
- Uzu, G., Sobanska, S., Sarret, G., Sauvain, J.J., Pradere, P., Dumat, C., 2011. Characterization

- of lead-recycling facility emissions at various workplaces. Major insights for sanitary risk assessment. *J. Hazard. Mater.* 186, 1018–1027.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.11.086>.
- Valente, T., Grande, J.A., Cerón, J.C., de la Torre, M.L., Santisteban, M., Borrego, J., Fernández, P., Sanchez-Rodas, D., 2016. Spatial distribution of major and trace elements in a mining dam: sources and relationships among elements of environmental concern. *Environ. Earth Sci.* 75, 342. doi:10.1007/s12665-015-4863-z
- Vaněk, A., Chrastný, V., Komárek, M., Penížek, V., Teper, L., Cabala, J., Drábek, O., 2013. Geochemical position of thallium in soils from a smelterimpacted area. *J Geochem Explor* 124:176–182
- Van Overmeeren, R.A., 1998. Radar facies of unconsolidated sediments in The Netherlands: a radar stratigraphy interpretation method for hydrology. *J. Appl. Geophys.* 40, 1–18.
- Varol, M., Şen, B., 2012. Assessment of nutrient and heavy metal contamination in surface water and sediments of the upper Tigris River, Turkey. *Catena* 92, 1–10.
doi:10.1016/j.catena.2011.11.011
- Veado, M.A., Arantes, I.A., Oliveira, A.H., Almeida, M.R.M.G., Miguel, R.A., Severo, M.I., Cabaleiro, H.L., 2006. Metal Pollution in the Environment of Minas Gerais State – Brazil. *Environ. Monit. Assess.* 117, 157–172. doi:10.1007/s10661-006-8716-9
- Vernadsky, V., 1924. *La Géochimie*. Paris.Ed.
- Villain, L., Sundström, N., Perttu, N., Alakangas, L., Öhlander, B., 2015. Evaluation of the effectiveness of backfilling and sealing at an open-pit mine using ground penetrating radar and geoelectrical surveys, Kimheden, northern Sweden. *Environ. Earth Sci.* 73, 4495–4509. doi:10.1007/s12665-014-3737-0
- Villalobos, M., García-Payne, D.G., López-Zepeda, J.L., Cenicerros-Gómez, A.E., Gutiérrez-Ruiz, M.E., 2010. Natural arsenic attenuation via metal arsenate precipitation in soils contaminated with metallurgical wastes: I. Wet chemical and thermodynamic evidences. *Aquat. Geochem.* 16, 225–250. <http://dx.doi.org/10.1007/s10498-009-9065-4>.
- Wang, S., Wang, Y., Zhang, R., Wang, W., Xu, D., Guo, J., Li, P., Yu, K., 2015. Historical levels of heavy metals reconstructed from sedimentary record in the Hejiang River, located in a typical mining region of Southern China. *Sci. Total Environ.* 532, 645–654.

doi:10.1016/j.scitotenv.2015.06.035

- Williamson, B.J., Udachin, V., Purvis, O.W., Spiro, B., Cressey, G., Jones, G.C., 2004. Characterisation of airborne particulate pollution in the Cu smelter and former mining town of Karabash, South Ural Mountains of Russia. *Environ. Monit. Assess.* 98, 235–359. <http://dx.doi.org/10.1023/B:EMAS.0000038189.45002.78>.
- Wilson, N.J., Craw, D., Hunter, K., 2004. Antimony distribution and environmental mobility at an historic antimony smelter site, New Zealand. *Environ. Pollut.* 129, 257–66. doi:10.1016/j.envpol.2003.10.014
- Walling, D. E., Owens, P. N., Carter, J., Leeks, G. J. L., Lewis, S., Meharg, A. A., & Wright, J. 2003. Storage of sediment-associated nutrients and contaminants in river channel and floodplain systems. *Applied Geochemistry*, 18(2), 195–220. [http://doi.org/10.1016/S0883-2927\(02\)00121-X](http://doi.org/10.1016/S0883-2927(02)00121-X)
- Yang, C., Chen, Y., Peng, P., Li, C., Chang, X., Xie, C., 2005. Distribution of natural and anthropogenic thallium in the soils in an industrial pyrite slag disposing area. *Sci. Total Environ.* 341, 159–72. doi:10.1016/j.scitotenv.2004.09.024
- Yang, L.I.U., 2017. Current status of carbon capture and storage technology in coal-fired power plants and its application prospects. *Energy Environ. Prot.* 3, 1.
- Yang, Y., Dong, G., Zhang, S., Cui, Y., Li, H., Chen, G., Dodson, J., Chen, F., 2016. Copper content in anthropogenic sediments as a tracer for detecting smelting activities and its impact on environment during prehistoric period in Hexi Corridor, Northwest China. *The Holocene*. doi:10.1177/0959683616658531
- Yongming, H., Peixuan, D., Junji, C., Posmentier, E.S., 2006. Multivariate analysis of heavy metal contamination in urban dusts of Xi'an, Central China. *Sci. Total Environ.* 355, 176–186.
- Yuan, G.-L., Sun, T.-H., Han, P., Li, J., 2013. Environmental geochemical mapping and multivariate geostatistical analysis of heavy metals in topsoils of a closed steel smelter: Capital Iron & Steel Factory, Beijing, China. *J. Geochemical Explor.* 130, 15–21. doi:10.1016/j.gexplo.2013.02.010
- Yun, S.W., Baveye, Ph.C., Kim, K.B., Kang, D.H., Lee, S.Y., Son, J., Kim, D.H., Yoon, Y.Ch., Yu, Ch., 2016. Effect of postmining land use on the spatial distribution of metal(loid)s and

- their transport in agricultural soils: analysis of a case study of Chungyang, South Korea. *J. Geochem. Explor.* 170, 157–166.
- Zarroca, M., Linares, R., Velásquez-López, P.C., Roqué, C., Rodríguez, R., 2015. Application of electrical resistivity imaging (ERI) to a tailings dam project for artisanal and small-scale gold mining in Zaruma-Portovelo, Ecuador. *J. Appl. Geophys.* 113, 103–113.
doi:<https://doi.org/10.1016/j.jappgeo.2014.11.022>
- Zhang, C., 2006. Using multivariate analyses and GIS to identify pollutants and their spatial patterns in urban soils in Galway, Ireland. *Environ. Pollut.* 142, 501–511.
doi:10.1016/j.envpol.2005.10.028
- Zhang, X.Y., Lin, F.F., Wong, M.T.F., Feng, X.L., Wang, K., 2008. Identification of soil heavy metal sources from anthropogenic activities and pollution assessment of Fuyang County, China. *Environ. Monit. Assess.* 154, 439. doi:10.1007/s10661-008-0410-7
- Zhdanov, M.S., Keller, G.V., 1994. *The geoelectrical methods in geophysical exploration.* Elsevier Science Limited.
- Zheng, N., Wang, Q., Zheng, D., 2007. Mercury contamination and health risk to crops around the zinc smelting plant in Huludao City, northeastern China. *Environ. Geochem. Health* 29, 385e393. <http://dx.doi.org/10.1007/s10653-007-9083-3>.
- Zhou, F., Guo, H., Liu, L., 2007a. Quantitative identification and source apportionment of anthropogenic heavy metals in marine sediment of Hong Kong. *Environ. Geol.* 53, 295–305. doi:10.1007/s00254-007-0644-7
- Zhou, J.M., Dang, Z., Cai, M.F., Liu, C.Q., 2007b. Soil Heavy Metal Pollution Around the Dabaoshan Mine, Guangdong Province, China. *Pedosphere* 17, 588–594.
doi:10.1016/S1002-0160(07)60069-1
- Zhuang, P., McBride, M.B., Xia, H., Li, N., Li, Z., 2009. Health risk from heavy metals via consumption of food crops in the vicinity of Dabaoshan mine, South China. *Sci. Total Environ.* 407, 1551–1561. doi:10.1016/j.scitotenv.2008.10.061
- Zimmerman, D., Pavlik, C., Ruggles, A., Armstrong, M.P., 1999. An experimental comparison of ordinary and universal kriging and inverse distance weighting. *Math. Geol.* 31, 375–390. doi:10.1023/A:1007586507433

Zornoza, R., Faz, A., Carmona, D.M., Martínez-Martínez, S., Acosta, J.A., 2012. Plant cover and soil biochemical properties in a mine tailings pond five years after application of marble wastes and organic amendments. *Pedosphere* 22, 22–32.