



Universidad de Jaén

Escuela de Doctorado

ESCUELA POLITÉCNICA SUPERIOR DE LINARES

TESIS DOCTORAL



**Caracterización de cuencas hidrográficas
afectadas por pasivos ambientales mineros
mediante la aplicación de técnicas
geoquímicas y geofísicas. El caso del Río
Grande (Distrito minero de La Carolina, Jaén)**

**PRESENTADA POR:
ROSENDO MENDOZA VÍLCHEZ**

**DIRIGIDA POR:
DR. D. JULIÁN ÁNGEL MARTÍNEZ LÓPEZ
DR. D. FRANCISCO JAVIER REY ARRANS**

LINARES, enero 2021

RESUMEN

Este trabajo de tesis, se localiza en el antiguo distrito metalogénico de Linares – La Carolina (Jaén), caracterizado por la existencia de importantes mineralizaciones de sulfoantimoniuros de Pb – Ag y sulfuros de Cu – Fe, que han sido explotadas desde época prerromana hasta finales del siglo XX. El trabajo se centra en el sector norte (distrito de La Carolina), y más concretamente, en la cuenca hidrográfica del río Grande. Las aguas de este río y sus afluentes son almacenadas, a la altura de la población de Baños de la Encina, en el embalse del Rumblar, con la finalidad de abastecer a más de 89.000 habitantes de doce municipios de la provincia de Jaén, además de su uso en regadío y ganadería. Esto hace necesario el análisis y control de la concentración de metal(oid)es que existe en estas aguas y suelos, dada la influencia en el sector de importantes pasivos mineros.

Se plantea el uso de técnicas de prospección geoquímica, hidrogeoquímica y geofísicas, para la caracterización de los sedimentos, aguas y residuos mineros. Para ello, se ha diseñado una red de muestreo a lo largo de los ríos Grande, Renegadero y Campana que incluye 51 puntos de muestreo para la campaña de geoquímica. También se ha desarrollado una campaña de geoquímica en la presa de residuos mineros de flotación del pozo Federico, compuesta por 26 puntos de muestreo a lo largo de una roza en el talud. En el caso de la campaña de hidrogeoquímica se establecen 20 puntos de muestreo en el curso de los ríos, además de dos puntos de muestreo en el embalse del Rumblar y otro en la presa de residuos mineros de la Aquisgrana. Finalmente, técnicas de prospección geofísica eléctrica (resistividad y polarización inducida) y electromagnéticas se han aplicado en la caracterización de la presa de residuos mineros de flotación del pozo Federico.

Los sedimentos del río Grande y sus afluentes Renegadero y Campana presentan elevados contenidos en Cd, Ag, Co, Ni, Cu, As, Zn, Ba y Pb, en los dos ambientes de sedimentación estudiados, el lecho vivo (canal) y la llanura de inundación. Los valores medios en los depósitos de la llanura de inundación para estos metal(oid)es son de 4, 5, 14, 27, 90, 116, 659, 2.622 y 5.452 mg/kg⁻¹, respectivamente. Estos valores son muy superiores a los del fondo geoquímico regional y a los establecidos en los niveles genéricos de referencia de las normativas gubernamentales. Destacan por encima del resto el As, Ba y Pb, con valores máximos de concentración de 192, 11.762 y 15.533 y mg/kg⁻¹, respectivamente.

El empleo de técnicas estadísticas univariante ha puesto de manifiesto el comportamiento anómalo, la gran variabilidad y dispersión, así como la presencia de valores extremos para el As, Ba y Pb. Por otro lado, la estadística multivariante ha permitido relacionar los metal(oid)es que tienen un comportamiento más afín.

Los factores ambientales calculados indican un alto grado de afección por metal(oid)es en los sedimentos de la cuenca. Estos valores han quedado reflejados en los mapas de reparto para el Pb y el As, además del índice de carga de contaminación (PLI), elaborados para los dos ambientes sedimentarios estudiados, el lecho vivo y la llanura de inundación.

En la cuenca hidrológica del río Grande, a pesar de las descargas de aguas ácidas en algún socavón minero, los valores de pH de las aguas del río suelen ser neutros o ligeramente alcalinos, no detectándose aguas ácidas en ninguno de los puntos de muestreo al tratarse zonas de mezcla. Durante el periodo de aguas altas se tiene un bajo grado de mineralización, todas las aguas presentan facies mixtas sulfatada - bicarbonatada cálcico - magnésica. En el periodo de aguas bajas presentan un alto grado de mineralización y la situación es diferente entre los distintos afluentes: el río Grande se caracteriza por presentar facies sulfatadas cálcico - magnésicas a magnésico - cálcicas en todo su cauce. Sin embargo, en el Renegadero, las hidrofacies varían de sulfatada magnésica en cabecera a sulfatada cálcicas aguas abajo. En el piezómetro de la presa de flotación de la Aquisgrana se obtiene una elevada cifra del total de sólidos disueltos representada en gran parte por la cantidad de sulfatos (1.827 mg L^{-1}), además el contenido de metal(oid)es obtenido en este piezómetro es muy superior respecto al obtenido en el resto de puntos de muestreo. Las concentraciones de Cd y Pb en las aguas (los cuales llegan alcanzar valores de 1,7 y 81 mg L^{-1} , respectivamente) superan los valores límite establecidos por la Norma de Calidad Ambiental para aguas superficiales en todos los tramos de los ríos Grande y Renegadero, así como en los sectores de cola del embalse. También se obtuvieron concentraciones de As, Cu y Pb en las aguas del embalse con valores cercanos a 10, 20 y 11 mg L^{-1} , respectivamente, estos valores son superiores al máximo admisible para consumo humano, circunstancia que resulta especialmente alarmante.

Las técnicas geofísicas eléctricas (ERT y IP) y electromagnéticas (TDEM) se han mostrado como herramientas de interés en la auscultación de balsas y presas mineras, tanto porque permiten definir su morfología y disposición de los residuos sobre el terreno, su estructura interna, concentraciones anómalas de metal(oid)es, zonas húmedas, así como posibles lixiviados hacia la roca base.

Finalmente, en la campaña de geoquímica desarrollada en el talud de la presa del pozo Federico, se estudia si hay correlación entre de los cambios de resistividad y polarización inducida observados en los perfiles realizados con el contenido metálico. Se obtiene que la distribución del conjunto metal(oid)es analizados no sigue un patrón uniforme, sino que presentan cambios bruscos con subidas y bajadas aleatorias. Estos cambios, son correlacionables con los resultados obtenidos de polarización inducida en el talud.

Los resultados obtenidos a partir de las distintas técnicas empleadas en esta tesis (geoquímicas, hidroquímicas y geofísicas) ponen de manifiesto y permiten caracterizar el grado de afección de esta cuenca hidrológica por los residuos generados de la actividad minera, que fueron acumulados sin ninguna medida preventiva tras el abandono. Por ello se requiere la atención de las administraciones competentes para la toma de medidas de remediación.

Además, el estudio geoquímico en la presa de residuos de flotación del pozo Federico da paso a plantear una nueva línea de investigación basada en la recuperación de Pb contenido en la presa. Los nuevos residuos generados, deberán ahora sí, depositarse en un emplazamiento previamente acondicionado.

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, quiero agradecer a mis directores de tesis, Julián Martínez y Javier Rey, por el tiempo, dedicación y esfuerzo, y especialmente por la confianza depositada en mí. Me quedo con lo aprendido tanto a nivel científico como personal, aunque sin dejar de lado nuestras salidas de campo, llenas de esfuerzo, alegría y buena armonía, es decir, todo lo necesario para que el tiempo pasara sin darnos cuenta.

Esta tesis se ha visto respaldada por la experiencia del grupo de investigación "Ciencias de la Tierra e Ingeniería Geológica" (RNM-374), que cuenta con una brillante trayectoria investigadora. En este grupo de investigación me considero uno más, así que mil gracias de corazón a mis compañeros/as Julián Martínez, Javier Rey, M^a Carmen Hidalgo y M^a José Campos.

Hago extensibles mis agradecimientos al resto del departamento de Ingeniería Mecánica y Minera por su amable acogida, al igual que mi anterior paso por la sección departamental de Linares del departamento de Geología. Y por supuesto, a la Universidad de Jaén.

Finalizar mis agradecimientos a los que sin ellos nada de esto hubiera sido posible, mi familia y amigos. En especial a mis padres, por hacer de mi la persona que hoy soy, a mis hermanos, sin ellos nada de esto hubiera sido posible, y a mi pareja, por su apoyo incondicional.

Índice General

1. INTRODUCCIÓN	2
1.1. Motivación.....	2
1.2. Objetivos.....	4
2. ANTECEDENTES	7
2.1. Normativa	9
2.1.1. Suelos.....	9
2.1.2. Aguas	13
2.2. Estudios previos realizados en el área investigada	15
3. EL ÁREA DE ESTUDIO.....	18
3.1. Contexto geológico.....	18
3.1.1. Estratigrafía.....	19
3.1.2. Tectónica.....	22
3.1.3. Yacimientos mineralizados	23
3.2. Contexto hidrológico	25
3.3. La minería, mineralurgia y metalurgia en el distrito Linares-La Carolina	28
3.3.1. La técnica minera	29
3.3.2. La tecnología mineralúrgica	32
3.3.3. La metalurgia	35
3.3.4. Caracterización de los residuos generados	36
3.3.5. Inventario de los principales focos de los contaminantes	41
4. MATERIALES Y MÉTODOS	46
4.1. Técnicas de prospección geoquímica	46
4.1.1. Toma de muestras y conservación de muestras de suelos y sedimentos	46
4.1.2. Clasificación granulométrica de las muestras	48
4.1.3. Molido de las muestras	49
4.1.4. Caracterización físico-química de los sedimentos	50
4.1.4.1. Determinación de la acidez	50
4.1.4.2. Determinación de la conductividad eléctrica	52
4.1.4.3. Contenido de materia orgánica en suelos	52
4.1.4.4. Análisis granulométrico por sedimentación	55
4.1.5. Determinación de elementos traza en los sedimentos mediante ICP-MS.....	58
4.2. Técnicas de prospección hidrogeoquímicas	59
4.2.1. Medidas in situ	59
4.2.2. Análisis en laboratorio de constituyentes mayoritarios y concentración de metal(oid)es.....	60
4.3. Evaluación del contenido en metal(oid)es en los sedimentos	62

4.4.	Análisis estadístico	64
4.5.	Prospección geofísica. Métodos eléctricos	65
4.5.3.	Equipo de trabajo tanto para ERT y IP	69
4.6.	Prospección geofísica. Método electromagnético (TDEM)	70
4.6.1.	Configuraciones geométricas de los bucles TDEM.....	72
4.6.2.	Conceptos fundamentales en las medidas con TDEM.....	73
4.6.3.	Profundidad de investigación alcanzada.....	74
5.	TRABAJO DE CAMPO	77
5.1.	Campaña de prospección geoquímica	77
5.1.1.	Muestreo de los sedimentos en la cuenca del río Grande	77
5.1.2.	Muestreo en la presa minera Federico	78
5.2.	Campaña de prospección hidrogeoquímica.....	80
5.3.	Campaña de prospección eléctrica (ERT y IP).....	82
5.4.	Campaña de prospección electromagnética (TDEM).....	84
6.	DISPERSIÓN DE METAL(OID)ES EN LOS SEDIMENTOS DE LA CUENCA DE RÍO GRANDE	87
6.1.	Análisis de parámetros físicos – químicos	87
6.2.	Distribución y análisis estadístico de metales pesados.....	90
6.3.	Evaluación del contenido de metal(oid)es.....	101
7.	DISPERSIÓN DE METAL(OID)ES EN LAS AGUAS DE LA CUENCA DE RÍO GRANDE Y SU INFLUENCIA EN EL EMBALSE DEL RUMBLAR.....	107
7.1.	Constituyentes mayoritarios	110
7.2.	Concentraciones de metal(oid)es disueltos en las aguas	112
8.	DISTRIBUCIÓN DE METAL(OID)ES EN PRESAS MINERAS. LA PRESA FEDERICO	119
8.1.	Análisis estadísticos de metal(oid)es.....	122
9.	CARACTERIZACIÓN GEOFÍSICA DE LA PRESA MINERA FEDERICO.....	130
9.1.	Parámetros de medida seleccionados para ERT y IP	130
9.2.	Tomografía de resistividad eléctrica (ERT)	131
9.3.	Polarización inducida (IP)	138
9.4.	Método electromagnético (TDEM)	142
9.4.1.	Parámetros de medida seleccionados para TDEM.....	142
9.4.2.	Inversión y discusión de las curvas TDEM	146
10.	CONCLUSIONES	151
11.	FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN	157
11.1.	Ensayos mineralúrgicos en la presa Federico.....	159
12.	REFERENCIAS	163
13.	APÉNDICE CON LOS RESULTADOS DE INVESTIGACIÓN RELACIONADOS CON LA TESIS	172

Índice de Figuras

Figura 1: Localización del área de estudio dentro del Distrito Minero Linares – La Carolina	3
Figura 2: Geología simplificada de la provincia de Jaén (Castro et al., 2012)	18
Figura 3: Mapa geológico del área de estudio. Se incluye la leyenda litológica y de los símbolos convencionales utilizados. En el mapa se aprecia la posición del sector muestreado: colas del embalse del Rumblar y río Grande y río Renegadero (Castelló R. & Orviz F., 1976)	20
Figura 4: Mapa de los indicios mineros localizados en el distrito minero de La Carolina. Se detalla de que elemento se trata en cada indicio minero y su localización, además de la ubicación de las localidades de La Carolina, Santa Elena y El Centenillo, así como los ríos y embalses de la zona. Como mapa base el geológico de la Fig. 3 por eso no se indica la leyenda geológica ya que queda expresada en la Fig. 3	25
Figura 5: En la figura 4(a) se muestra la localización de la demarcación hidrográfica del Guadalquivir donde se representa en tonos de color que van desde el verde (menos altitud) hasta el marrón (mayor altitud). En el caso de la figura 4(b) se muestra la subcuenca y la ubicación de la zona de estudio, se indica el nombre de los ríos y embalses que están afectados por las antiguas labores mineras. En el caso del río Guadalquivir se muestra de un color diferente por ser el cauce principal donde desembocan todos los ríos, también se representan los núcleos de poblaciones	26
Figura 6: Mapa distribución de precipitaciones anuales (mm) en Andalucía (Junta de Andalucía, 2020)	27
Figura 7: Distribución filones, fallas, aplitas y diabasas en el distrito minero modificado: (Lillo, 1992)	28
Figura 8: Se muestra en la Fig. 8a el método de explotación utilizado de cámara – almacén, el acceso se realiza por traviesas que van desde el pozo hasta el filón como se ilustra en la Fig. 8b y en la mayoría de explotaciones se realizaba una galería auxiliar paralela al filón como se muestra en la Fig. 8c (Contreras & Dueñas, 2010)	30
Figura 9: Esquema del proceso mineralúrgico de la planta situado en pozo Federico (Junta de Andalucía, 1986b)	33
Figura 10: Tipos de residuos mineros del distrito minero La Carolina, la Fig. 10a muestra una escombrera de estériles de excavación de pozos y galerías, la Fig. 10b y 10d muestran una balsa de relaves de flotación y la Fig. 10c una escombrera de gruesos procedentes del estéril obtenido en el proceso de gravimetría	37
Figura 11: Tipos constructivos de presas mineras (Andrea, 2014)	39
Figura 12: Tipo de depósito de los relaves mineros en pozo Federico	40
Figura 13: Fenómeno de colapso originado en la presa de La Aquisgrana (La Carolina), el material vaciado salió por el drenaje de fondo ilustrado en la Fig. 13a (Arranz et al., 2019) .	41
Figura 14: Localización de las escombreras del distrito minero La Carolina sobre los ríos de la cuenca minera	42
Figura 15: Localización de las balsas de relaves mineros coincidiendo con las plantas de tratamiento mineralúrgico del plomo en el distrito minero de La Carolina	43
Figura 16: Toma de muestras y secado bajo las normas previas tomadas en gabinete	47

Figura 17: Tamices empleados en la clasificación granulométrica	49
Figura 18: Molino de bolas utilizado para la molienda	50
Figura 19: Procedimiento para determinar el pH en suelos	51
Figura 20: Procedimiento para determinar la conductividad eléctrica en suelos.....	52
Figura 21: Procedimiento para determinar el contenido de materia orgánica en el suelo	54
Figura 22: Procedimiento en el análisis granulométrico por sedimentación	57
Figura 23: Medidas in situ en los puntos de muestreo de aguas	59
Figura 24: Equipos empleados para el análisis de aguas de los ríos.....	61
Figura 26: Medición de la polarización inducida en el dominio del tiempo (Binley & Kemna, 2005).....	68
Figura 27: Equipo empleado para toma de medidas de resistividad eléctrica y polarización inducida en la Fig. 27a, mediante electrodos de acero Fig. 27b y electrodos no polarizables Fig. 27c.....	69
Figura 29: En la Fig. 29a se muestra el equipo TDEM empleado, utilizando el dispositivo ‘central loop’ donde la bobina receptora es la que se muestra en la Fig. 29b o ‘single loop’ donde se utiliza la misma bobina emisora - receptora de la Fig. 29c.....	71
Figura 30: Localización de los puntos de muestreo de los sedimentos en los ríos	77
Figura 31: Localización de la presa de finos de lavadero en el pozo Federico y situación de los puntos de muestreo en el talud de la presa	79
Figura 32: Trabajos realizados en la toma de muestras en el talud de la presa de los relaves mineros	80
Figura 33: Localización de los puntos de muestreo en las aguas de la cuenca río Grande	81
Figura 34: Localización de los perfiles de ERI y IP realizados en el depósito de los residuos mineros de pozo Federico	82
Figura 35: Localización de cada una de las estaciones (distanciadas 10 m.) a lo largo del Perfil 1 y Perfil 4 de TDEM, la posición de los perfiles es coincidente con los perfiles de ERT.	84
Figura 36: Distribución de pH, conductividad eléctrica ($\mu\text{S cm}^{-1}$), materia orgánica (%) y granulometría con tamaño de partículas < 2 mm (%) en parte de las muestras de sedimentos de los ríos de la cuenca río Grande	88
Figura 37: Distribución de la concentración (mg kg^{-1}) de Pb y As en la llanura de inundación y en el lecho vivo de los ríos Grande, Renegadero y Campana, indicando los niveles genéricos de referencia para suelos de la Junta de Andalucía y holandesa.....	95
Figura 38: Estadística univariante: Histograma, diagrama de caja y bigotes y gráfico Q-Q normal para la concentración de Pb en los sedimentos de la cuenca de río Grande	98
Figura 39: Estadística univariante: Histograma, diagrama de caja y bigotes y gráfico Q-Q normal para la concentración de As en los sedimentos de la cuenca de río Grande	98
Figura 40: Estadística univariante: Histograma, diagrama de caja y bigotes y gráfico Q-Q normal para la concentración de Ba en los sedimentos de la cuenca de río Grande	99
Figura 41: Distribución del potencial RI en el lecho vivo y la llanura de inundación de los ríos del distrito minero	102

Figura 42: Distribución del potencial RI en el lecho vivo y la llanura de inundación de los ríos del distrito minero	103
Figura 43: Variación espacial de los contenidos de Pb y As y los valores del Índice de Carga de Contaminación (PLI) en el lecho vivo y la llanura de inundación en los ríos del distrito minero.....	105
Figura 44: Distribución de metales a lo largo de la roza en la presa Federico	121
Figura 45: Resistividad y cargabilidad en el perfil realizado en el talud de la presa Federico	122
Figura 46: Estadística univariante: Histograma, diagrama de caja y bigotes y gráfico Q-Q normal para la concentración (mg kg^{-1}) de metales en el talud de la presa Federico.....	125
Figura 47: Estadística multivariante mediante dendrograma para la concentración de metales en el talud de la presa Federico	126
Figura 48: Detalle constructivo de la presa Federico en la Fig. 48a y en la Fig. 48b se muestra la ortofoto Nacional (PNOA) de la presa Federico en el año 1981 – 1986. En la Fig. 48c se muestran las costras blanquecinas generadas en el talud de la presa Federico y en la Fig. 48d la galería de drenaje de esta presa.	132
Figura 49: Perfil 1, perfil 2 y perfil 3 ERT de la presa Federico	134
Figura 50: Perfil 4, perfil 5 y perfil 6 ERT de la presa Federico	137
Figura 51: Perfil 1, perfil 2 y perfil 3 IP de la presa Federico	139
Figura 52: Perfil 4, perfil 5 y perfil 6 IP de la presa Federico	141
Figura 53: Curva decaimiento del voltaje TDEM para diferentes voltajes de inyección	143
Figura 54: Curva decaimiento del voltaje TDEM para diferentes amperajes de inyección .	144
Figura 55: Curva decaimiento del voltaje TDEM para configuraciones Single Loop y Central Loop	145
Figura 56: Curva decaimiento del voltaje TDEM con y sin resistencia	146
Figura 57: Inversión 1-D para los datos obtenidos la Estación 2 (Fig. 57a) y la Estación 11 (fig. 57b) del Perfil 1 TDEM.....	147
Figura 58: Inversión en 2-D del Perfil 1 y el Perfil 4 de TDEM, se muestra comparativa del Perfil 4 TDEM respecto al Perfil 5 ERT, los cuales son coincidentes en posición	148

Índice de Tablas

Tabla 1: Información de las balsas de relaves mineros en el distrito minero La Carolina	43
Tabla 2: Almacenamiento y tiempo de conservación de suelos (Boulding, 1994).....	48
Tabla 3: Método de Bouyoucos sedimentación de partículas.....	56
Tabla 4: Configuración de cada perfil de Tomografía Eléctrica en la presa de residuos.....	83
Tabla 5: Configuraciones TDEM realizadas en cada estación de medida, de la 1 a la 18 para el Perfil 1 y de la 1 a la 8 para el Perfil 4.	85
Tabla 6: Concentración (mg kg^{-1}) de metales en el muestreo de los sedimentos de río Grande, Renegadero y Campana. Las concentraciones superiores a alguno de los valores de referencia marcados por la normativa andaluza y holandesa se presentan en negrita.	92
Tabla 7: Descripción estadística de la concentración de metales: mínimo, máximo, media, mediana, rango, desviación estándar (unidad de los datos mg kg^{-1}), varianza, asimetría y curtosis. Se indica el Factor de Enriquecimiento referido tanto al valor de fondo de la corteza de Clarke como a los valores de fondo de las rocas ácidas. También se incluyen los (NGR) recogidos por el gobierno de la Junta de Andalucía y los valores de intervención para suelos de la normativa holandesa, las concentraciones que superan dichos valores se encuentran en negrita.....	96
Tabla 8: Análisis de Componentes Principales de la concentración de elementos en el lecho vivo (a) y en la llanura de inundación (b) de los ríos del distrito minero	100
Tabla 9: Parámetros físicos – químicos medidos in situ en las aguas de la cuenca de río Grande	109
Tabla 10: Constituyentes mayoritarios analizados en las aguas de la cuenca de río Grande	111
Tabla 11: Resultados obtenidos para el contenido en metal(oid)es disueltos en las aguas de la cuenca de río Grande (campaña de aguas bajas).....	113
Tabla 12: Resultados obtenidos para el contenido en metal(oid)es disueltos en las aguas de la cuenca de río Grande (campaña de aguas altas).....	115
Tabla 13: Análisis de Componentes Principales de la concentración de elementos traza junto el contenido de sulfatos (SO_4^{-2}) y la conductividad eléctrica (CE) en las aguas de ríos Grande, Renegadero y Campana.....	117
Tabla 14: Concentración (mg kg^{-1}) de metales en el muestreo del talud de la presa Federico	119
Tabla 15: Estadística de concentración en metales: mínimo, máximo, media, mediana, rango, desviación estándar (unidad de los datos mg kg^{-1}), varianza, asimetría y curtosis	123
Tabla 16: Análisis de Componentes Principales de la concentración (mg kg^{-1}) de metales en la roza del talud en la presa Federico	128
Tabla 17: Resultados de ensayos mineralúrgicos por procesos gravimétricos en muestras de la roza en la presa Federico, los datos muestran la ley (%) del plomo. Se presentan la ley (%) de las muestras antes de realizar alguno de los procesos gravimétricos	160



Universidad de Jaén

1. Introducción

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Motivación

El suelo es un elemento medioambiental especialmente sensible a la contaminación, condición que le viene dada por servir de soporte al desarrollo de la vida y las actividades humanas, así como por sus interacciones con las aguas superficiales, subterráneas y la propia atmósfera.

Por su parte el agua es otro elemento de gran importancia para la vida, esencial para el desarrollo de los seres vivos. El 70% de la superficie terrestre está ocupada por los mares, motor fundamental del ciclo hidrológico y del clima, constituyendo las reservas de agua dulce un porcentaje de tan sólo un 2,5%.

Tanto para el suelo como el agua la preocupación por su protección en todas las partes del mundo es creciente, quedando patente con el desarrollo de normativas cada vez más estrictas desde las diferentes administraciones. En este sentido, se realizan campañas de divulgación para que la sociedad tome conciencia sobre la importancia de mantener un medioambiente libre de contaminación, haciendo un uso racional de los recursos.

Las actividades mineras, pueden ser a priori una de principales fuentes de la contaminación del suelo y el agua sino se adoptan las medidas correctoras y preventivas necesarias. Prueba de ello, es el estado en el que se encuentran antiguos distritos mineros abandonados que se catalogan como pasivos ambientales y que se traducen en un problema a nivel mundial.

Por lo tanto, la identificación de emplazamientos relacionados con la actividad minera que puedan estar aportando componentes químicos, con una concentración que comporte un riesgo para la salud humana o el medio ambiente, es de máximo interés para las diferentes administraciones.

Este trabajo de tesis, se localiza en el distrito metalogenético de Linares – La Carolina (Jaén) (Fig. 1), conocido por la existencia de importantes mineralizaciones de sulfoantimoniuros de Pb – Ag y sulfuros de Cu – Fe, que han sido explotadas desde época prerromana (Castelló R. & Orviz F., 1976). La larga etapa de actividad minera ha dejado sobre

el terreno multitud de residuos procedentes de la actividad extractiva, de concentración y fundición.

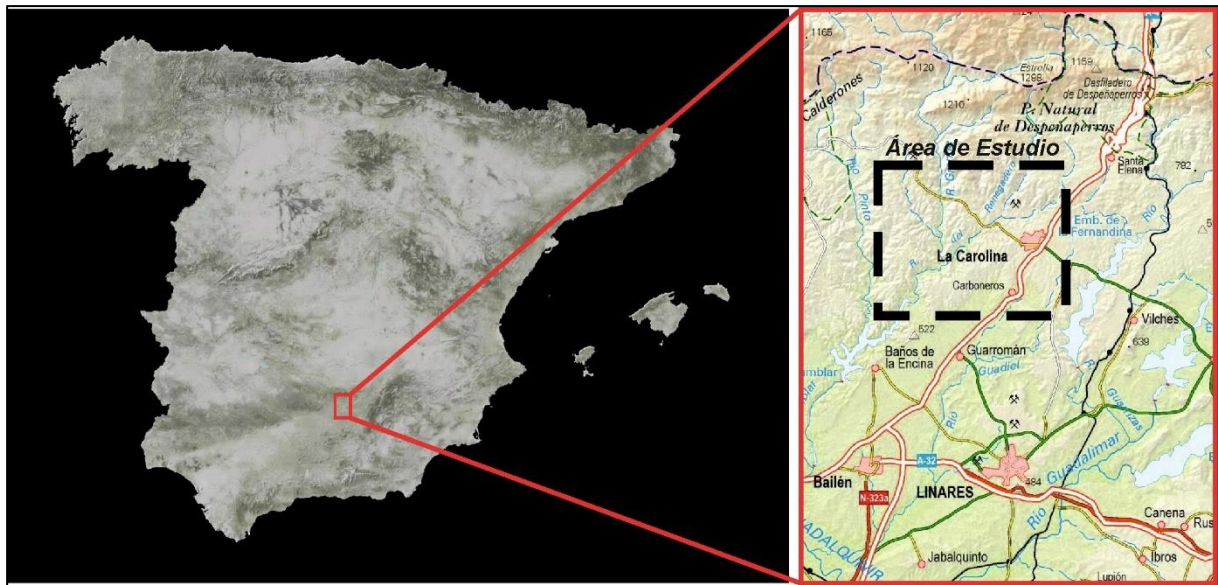


Figura 1: Localización del área de estudio dentro del Distrito Minero Linares – La Carolina

Este trabajo se centra en el distrito de La Carolina, concretamente en la cuenca hidrográfica del río Grande, tributario del Rumblar, afluente del Guadalquivir. Sus aguas son retenidas a la altura de la población de Baños de la Encina en el embalse del Rumblar, masa de agua destinada abastecer a más de 89.000 habitantes de doce municipios de la provincia de Jaén, además de uso en regadío y ganadería.

En este contexto, es primordial el estudio de los suelos y las aguas, ya que si bien el suelo actúa como un sumidero de los elementos traza en el medio terrestre, tiene una limitada capacidad de retención, que si es sobrepasada provocaría la movilidad de estos elementos, lo que supone una amenaza medioambiental que puede causar la biotoxicidad de las iteraciones suelo/agua – planta – seres vivos.

Se plantea el uso de técnicas de prospección geoquímica, hidrogeoquímica y geofísicas, para la caracterización de los sedimentos, aguas y residuos del sector estudiado. De este modo, la prospección geoquímica se aplicará en la identificación y cuantificación, por un lado, de los metal(oid)es presentes en sedimentos y suelos a lo largo de la cuenca del río Grande que han sido movilizados desde los depósitos de residuos mineros presentes en el distrito, y por otro, del propio residuo. La prospección hidrogeoquímica, se aplicará de igual modo para la identificación y cuantificación de metal(oid)es aportados por las aguas provenientes de las

galerías de desagüe minero o del lavado de los residuos a la cuenca hidrográfica del río Grande y sus afluentes. Finalmente, diferentes técnicas de prospección geofísica se han aplicado en la caracterización de depósitos de residuos mineros, fundamentalmente en presas de finos de flotación.

Por lo tanto, con este estudio se trata de conocer la calidad ambiental de los sedimentos y las aguas de la cuenca del río Grande en cuanto a su contenido en metales y semimetales producidos por la actividad minera, que terminan llegando hasta el embalse del Rumbar.

1.2. Objetivos

Los objetivos a conseguir en este trabajo, en términos generales, se indican a continuación:

- Determinar los contenidos en metal(oid)es que superen los niveles genéricos de referencia en suelos y sedimentos presentes en los depósitos de los cauces que alimentan el embalse del Rumblar, identificando y caracterizando las zonas fuente de contaminantes.
- Identificar y cuantificar los cationes metálicos cuyos contenidos superen los niveles permitidos en las aguas continentales. El estudio de los contenidos en metal(oid)es disueltos en las aguas que terminan llegando al Rumblar permitirá diagnosticar el estado actual de calidad en los sectores de cola del embalse.
- Estudiar integralmente las presas de residuos mineros mediante un análisis combinado de diferentes técnicas geofísicas eléctricas (resistividad y polarización inducida) y electromagnéticas, lo que permitirá optimizar la aplicación de estas metodologías en cualquier contexto de minería metálica. Se trataría, en primer lugar, de la puesta a punto y mejora de la precisión de estos métodos y, en segundo lugar, de estudiar la aplicabilidad de dichas técnicas para analizar el potencial contaminante de los residuos mineros (presencia de niveles cementados, zonas enriquecidas en metales, desarrollo de la zona saturada y lixiviados ocultos, contacto con el sustrato etc...).

Estos objetivos generales se apoyarán en una revisión bibliográfica de los trabajos realizados en este ámbito de estudio, tanto a nivel local como internacional, así como de las metodologías aplicadas.

Los resultados obtenidos se plasmarán en un mapa de reparto del potencial contaminante debido a los contenidos de metales y metaloides en los depósitos fluviales en la cuenca del río Grande, tanto en la zona de lecho vivo como en la llanura de inundación. En este mismo sentido también se analizará la distribución de constituyentes minoritarios y trazas disueltos en las aguas de dicha cuenca del Rumblar, tanto para épocas de estiaje como de aguas altas.

Por otro lado, se pretende desarrollar una metodología de análisis de las presas de lodos mediante el uso combinado de diferentes técnicas de prospección geofísica y su calibración a partir de la información directa registrada. Con el objetivo de estudiar de la geometría de la estructura y su relación con el sustrato, así como la identificación de la zona saturada de las escombreras, las vías preferentes de flujo y las variaciones del contenido en agua en el seno de las presas, así como posibles fugas ocultas.

Estas metodologías podrán ser aplicadas al estudio de nuevos emplazamientos, tanto de este distrito como en otros similares de la minería metálica.



Universidad de Jaén

2. Antecedentes

2. ANTECEDENTES

A finales del siglo pasado, en las décadas de los 80 y 90, se produjo además de un agotamiento de reservas minerales de muchos yacimientos, una crisis de precios en los metales que avocó al cierre de muchas explotaciones mineras a nivel mundial. Estas circunstancias se produjeron en una época en la que las legislaciones de protección ambiental de muchos países estaban poco desarrolladas o eran inexistentes, por lo que no se adoptaron las medidas de remediación necesarias para mitigar daños medioambientales tras el abandono (Barcan & Kohnatsky, 1998; Byrne et al., 2010; Gutiérrez Guzmán, 2007).

Las actividades mineras extractivas de minerales metálicos y las industrias asociadas de concentración y fundición son unas de las principales causas de la contaminación por metales pesados de los recursos del suelo y el agua en todo el mundo (Barcan & Kohnatsky, 1998; Byrne et al., 2010). El efecto contaminante se extiende a varios kilómetros del foco emisor, siendo el principal agente de transporte el agua, mediante la infiltración y erosión en los depósitos de residuos mineros así como por drenaje de los huecos mineros (Byrne et al., 2012; Horvat et al., 2003).

La agencia del medioambiente de Inglaterra y Gales tiene una gran trayectoria en el desarrollo de normativa y guías técnicas aplicadas a la contaminación de suelos y aguas. Su trabajo está realizado en los ríos que discurren por antiguos distritos mineros en Reino Unido. Para el desarrollo y obtención de datos, que hacen posible una valoración de estado del medio natural, se han empleado campañas de geoquímica y hidroquímica. A partir de esos estudios se deduce que después de más de 4.000 años de actividad minera, los ríos presentan afecciones por plomo, zinc y cobre y muchos otros metales y metaloides, incluidos hierro, estaño, arsénico y plata. La procedencia de estos metal(oid)es es de las escombreras y presas mineras que han aportado contaminantes sólidos a los lechos vivos y llanuras de inundación de los ríos durante décadas tras su clausura (Byrne et al., 2010; I. Dennis et al., 2009; I. A. Dennis et al., 2003; Hudson-Edwards et al., 2008). Esto ha quedado igualmente patente en otros distritos mineros del mundo (Ali et al., 2016; Ciszewski, 2019; Huang et al., 2019; Oyarzun et al., 2011; Resongles et al., 2014).

En las últimas décadas, desde las diferentes agencias medioambientales se ha puesto interés en evaluar, informar y actuar sobre estas áreas afectadas mediante el desarrollo de leyes

y proyectos con el objetivo de proteger el medioambiente y la salud de los seres vivos (Byrne et al., 2012; Hudson-Edwards et al., 2008; Rijkswaterstaat, 2013).

Por otro lado, habría que señalar que en los últimos años hay gran tendencia a la aplicación de técnicas geofísicas para la evaluación y resolución de problemas ambientales procedentes de la actividad minera y los residuos mineros generados. A nivel mundial, son numerosos los trabajos que se han realizado sobre residuos mineros, como por ejemplo, el estudio llevado a cabo en una presa de lodos formada por el tratamiento de pirrotita en Marruecos (Lghoul et al., 2012). En el trabajo de (Samouëlian et al., 2005) se hace una revisión de la resistividad eléctrica en función de una serie de propiedades del suelo, incluida la naturaleza de los componentes sólidos (distribución del tamaño de partículas, mineralogía), disposición de los vacíos (porosidad, distribución del tamaño de poros, conectividad), grado de saturación de agua (contenido de agua), resistividad eléctrica del fluido (concentración de soluto) y temperatura. En el trabajo de (Kong et al., 2011) se analiza la capacidad de retención de metales en función del tamaño de partícula. Pero no sólo se emplean estas metodologías para caracterizar el residuo minero, sino que también se utilizan para el estudio del emplazamiento del depósito. Ejemplo de ello es el trabajo realizado sobre el terreno donde se ubicaría una futura presa minera en Ecuador, donde se obtiene imágenes de resistividad eléctrica y se identifican características claves que podrían afectar a la presa (Zarroca et al., 2015). En otro trabajo realizado en Finlandia se interactúan técnicas geofísicas y geoquímicas para evaluar aguas ácidas provenientes de una balsa con desechos del tratamiento Au – Cu (Placencia-Gómez et al., 2010).

En España son numerosos los trabajos de caracterización con técnicas geofísicas eléctricas aplicadas a estructuras que almacenan los residuos mineros (Gomez-Ortiz et al., 2014; Martínez et al., 2012; Martínez-Pagán et al., 2009; Rey, Martínez, Hidalgo, et al., 2020).

En cuanto a las técnicas de prospección electromagnéticas, señalar que han sido clásicamente utilizadas en la prospección de yacimientos minerales (Gómez-Ortiz et al., 2014; Sanz et al., 2019; Xue et al., 2012) . También son numerosos los trabajos realizados con métodos electromagnéticos aplicados a la prospección hidrogeológica (Auken et al., 2003), así como en el análisis de cuencas sedimentarias (Z. R. Dennis & Cull, 2012; Sridhar et al., 2017). En los últimos tiempos, la tendencia es emplear la técnica en estudios medioambientales, como por ejemplo, el realizado en una presa de Taolin (China) para determinar la zona saturada y los

cambios de resistividad en profundidad, que indican la presencia de diferentes capas (Hu et al., 2016).

2.1. Normativa

La importancia de un control ambiental junto con un uso racional de todos los entornos con los cuales interactúan los seres vivos es vital para preservar el medioambiente. Por lo tanto, desde los gobiernos se trabaja en la implantación de leyes y normativas con el objetivo de obligar a toda la sociedad a que sea respetuosa con el medio ambiente. Estas normativas van acompañadas de grandes inversiones económicas para prevenir, corregir o compensar la contaminación ambiental ocasionada por la presencia antropogénica del ser humano.

Por ello es primordial en esta tesis conocer las leyes y normativas establecidas para los suelos y las aguas de aplicación en la región de estudio, existiendo guías de cómo trabajar y operar en el estudio de los mismos.

Debido a la falta de una Directiva Marco para la protección de los suelos en la Unión Europea, no existe una norma que marque los valores de concentración máxima de metales aprobada por la UE. Además, dado que hay una gran variabilidad de los valores de orientación adoptados por los estados miembros de la UE, a parte de la normativa andaluza hemos seleccionado la normativa holandesa por ser una de las normativas más completas de las existentes (Rijkswaterstaat, 2013). Así, esta norma incluye la mayoría de los elementos de preocupación en contextos mineros y es de la más aplicadas a nivel internacional en estudios de suelos afectados por la minería, como por ejemplo (Esquenazi et al., 2018; Kyere et al., 2018).

Por otro lado, los trabajos previos realizados en el área de estudio ayudarán a marcar y consolidar la línea de trabajo que hay que llevar a cabo en la tesis, incluso, en algunos casos, a entender ciertos resultados obtenidos.

2.1.1. Suelos

Según la RAE el suelo define como la capa superior de la corteza terrestre, situada entre el lecho rocoso y la superficie, compuesta por partículas minerales, materia orgánica, agua, aire

y organismos vivos y que constituye la interfaz entre la tierra, el aire y el agua, lo que le confiere la capacidad de desempeñar tanto funciones naturales como de uso.

A continuación, se hace un pequeño repaso a las normativas existentes tanto a nivel nacional como autonómico. Para ello, los párrafos descritos han sido tomados del BOJA número 85, concretamente de la Orden de 27 de abril de 2018, por la que se aprueba el Programa Andaluz de Suelos Contaminados 2018 – 2023 (Orden de 27 de abril, 2018).

En la derogada Ley 10/1998, de 21 de abril, de Residuos, se define suelo contaminado como: “Todo aquel cuyas características físicas, químicas o biológicas han sido alteradas negativamente por la presencia de componentes de carácter peligroso de origen humano, en concentración tal que comporte un riesgo para la salud humana o el medio ambiente, de acuerdo con los criterios y estándares que se determinen por el Gobierno”. Además, en dicha Ley se regula el marco de actuaciones sobre el particular en su Título V. Esta Ley señala la necesidad de que el Gobierno de la Nación desarrollará los aspectos necesarios para la puesta en práctica de dicho Título. Problemáticas como son la determinación de las actividades potencialmente contaminantes del suelo, el contenido del Informe Preliminar de Situación, los criterios para la declaración de suelo contaminado, el procedimiento de cálculo de Niveles Genéricos de Referencia o el procedimiento básico para la evaluación de riesgos, entre otros; son cubiertos en el Real Decreto 9/2005, de 14 de enero, donde se enumera las actividades potencialmente contaminantes del suelo, así como los criterios y estándares para la declaración de suelos contaminados.

La Ley 22/2011, de 28 de julio, de Residuos y suelos contaminados, transpone al derecho interno la Directiva 2008/98/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 19 de noviembre de 2008, sobre los residuos y por la que se derogan determinadas Directivas. La citada ley mantiene el régimen jurídico que regula los suelos contaminados matizando cuestiones como la determinación de los sujetos responsables de la contaminación de los suelos. Asimismo, regula las obligaciones de información de los titulares de actividades potencialmente contaminantes del suelo y los titulares de los suelos contaminados y crea el inventario estatal de suelos contaminados.

A nivel autonómico en Andalucía tras la Ley 7/2007, de 9 de julio, de Gestión Integrada de la Calidad Ambiental, se hacía necesaria la promulgación de una norma autonómica que

definiera en detalle diversos aspectos procedimentales y técnicos, a fin de mejorar la gestión y control de la calidad de los suelos.

Posteriormente, la Ley 5/2010, de 11 de junio, de Autonomía Local de Andalucía, introduce nuevas atribuciones competenciales a los municipios andaluces, como son la declaración y delimitación de los suelos contaminados, así como la aprobación de los planes de descontaminación y la declaración de suelo descontaminado, en los casos en que dicho suelo esté íntegramente comprendido dentro de su término municipal. Por otra parte, el Decreto-ley 7/2014, de 20 de mayo, por el que se establecen medidas urgentes para la aplicación de la Ley 27/2013, de 27 de diciembre, de racionalización y sostenibilidad de la Administración Local, establece el ejercicio por parte de los municipios de las competencias atribuidas por la legislación autonómica anterior a la entrada en vigor de la mencionada Ley 27/2013, de 27 de diciembre.

Tras la preceptiva tramitación, con fecha 25 de febrero se publicó en el Boletín Oficial de la Junta de Andalucía núm. 38 el Decreto 18/2015, de 27 de enero, por el que se aprueba el reglamento que regula el régimen aplicable en los suelos contaminados. Dicho reglamento contempla en su artículo 51 la aprobación del denominado Programa andaluz de suelos contaminados por parte de la persona titular de la Consejería competente en materia de medio ambiente. Tal y como se indica en el punto 2 del citado artículo 51, este programa constituye un instrumento de acción a medio plazo, que se crea con el objeto principal de establecer directrices de actuación en materia de suelos contaminados en Andalucía, siguiendo dos líneas fundamentales: prevención de la contaminación de los suelos, y recuperación de suelos afectados por contaminación histórica.

Bajo este resumen de normativa tanto a nivel Nacional como Autonómico para Andalucía, se desarrolla las actuaciones llevadas a cabo. En el inventario nacional de suelos contaminados, bajo la experiencia de países pioneros en esta materia, se identificaron 18.142 actividades con probabilidad de ser focos potenciales para generar emplazamientos contaminados, de los cuales 4.532 resultaron como potencialmente contaminados y 249 fueron caracterizados. Con el Plan Nacional de Recuperación de Suelos Contaminados en el periodo 1995-2005 sería el inicio del movimiento de iniciativas de protección del suelo frente la contaminación en España. En dicho periodo se recuperaron 270 emplazamientos por

financiación pública, estimando igual inversión por el sector privado (Consejería de medio ambiente, 2018).

En el caso de la autonomía de Andalucía se sigue la misma línea que a nivel Nacional, es decir, reconocimiento de emplazamientos con suelo potencialmente contaminado mediante el Inventario desarrollado en 1996. Se censaron 2.891 establecimientos en activo o abandonados, destacando que la inclusión se realizó mediante datos recogidos en encuestas informativas e inspección visual de los emplazamientos. Se realizaron actuaciones de descontaminación en el periodo 1996-1999, además por parte de las Universidades se realizaron estudios sobre la contaminación de suelos teniendo como resultado dos importantes guías: «Los criterios y estándares para declarar un suelo contaminado en Andalucía y la metodología y técnica de toma de muestras y análisis para su investigación» año 1999 y «Contaminación de suelos por compuestos orgánicos» año 2003. Hay que destacar que ambas guías siguen siendo documentos de referencia en la actualidad (Consejería de medio ambiente, 2018).

Todas estas actuaciones expresadas en los párrafos anteriores se realizaron antes del Real Decreto 9/2005, de 14 de enero que sería la primera norma que establece criterios técnicos para la declaración de suelos contaminados. Tiene una gran importancia este R. D. ya que sentó las bases para el estudio, declaración y recuperación de suelos contaminados y proporcionó a las comunidades autónomas los criterios y herramientas para el desarrollo técnico y normativo en esta materia. Tras este Real Decreto las actuaciones más relevantes a nivel Nacional son el estudio y descontaminación de emplazamientos de titularidad del Ministerio de Defensa y de Puertos del Estado, una guía técnica de desarrollo de este Real Decreto, el Plan Nacional Integrado de Residuos para el periodo 2008-2015 y la publicación de la Ley 22/2011, de 28 de julio, de residuos y suelos contaminados, que introduce novedades en su Título V sobre suelos contaminados.

A nivel autonómico tras este Real Decreto se realiza el estudio de elementos traza de Andalucía en el año 2005 dando a conocer los fondos geoquímicos para estos elementos en los distintos dominios geológicos de Andalucía, la publicación de la Ley 7/2007, de 9 de julio, de Gestión Integrada de la Calidad Ambiental, publicación de la Ley 5/2010, de 11 de junio, de Autonomía Local de Andalucía y la publicación del Decreto 18/2015, de 27 de enero, por el que se aprueba el reglamento que regula el régimen aplicable a los suelos contaminados de Andalucía, región donde se encuentra el área de estudio del esta tesis doctoral.

Desde la comisión Europa se decide crear en 2015 un grupo de expertos de este ámbito, para marcar directrices en materia de medio ambiente donde se incluye la protección del suelo (Consejería de medio ambiente, 2018).

En ocasiones, para dar cuenta de la importancia que tiene determinado hecho, sólo hace falta fijarse en la normativa desarrollada y las actuaciones ejecutadas por un gobierno para dicho ámbito. Por ello, tanto a nivel Europeo, Nacional y Autonómico, y viendo el alcance de estas en el ámbito de la contaminación de suelos, queda justificada la necesidad de analizar la cuenca minera de La Carolina. En este sentido, en el Real Decreto 9/2005, de 14 de febrero, se define en el Anexo I como actividad potencialmente contaminante para el suelo la extracción de minerales metálicos no férricos. Además, según el Decreto 18/2015, de 27 de enero, se marcan las directrices de actuación para la recuperación de suelos por contaminación histórica. Como ya se ha indicado, como herramientas de ayuda para determinar el grado de afección en los suelos de la cuenca minera se cuenta con el estudio de elementos traza de Andalucía en el año 2005, donde se da a conocer los fondos geoquímicos, y en el Decreto 18/2015, de 27 de enero, los Niveles Genéricos de Referencia (NGR) para Andalucía.

2.1.2. Aguas

En relación a la protección del dominio público hidráulico y la calidad de las aguas, destacar, en primer lugar, el Real Decreto Legislativo 1/2001, de 20 de julio, por el que se aprueba el texto refundido de la Ley de Aguas (TRLA), que incorpora a la legislación española los aspectos relativos a la protección de estado de las aguas en aplicación de lo dispuesto en la Directiva 2000/60/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 23 de octubre, donde se forma la Directiva Marco de Agua (DMA). En particular, en el artículo 92 del TRLA, se recogen objetivos, entre otros, cómo prevenir el deterioro, proteger y mejorar el estado de las aguas y establecer medidas específicas para reducir la contaminación por sustancias prioritarias. Además, en este artículo 92 del TRLA se obliga a que cada demarcación hidrográfica formalice programas de seguimiento del estado de las aguas al objeto de obtener una visión general coherente y completa de dicho estado (Real Decreto 817/2015).

A nivel europeo, en relación a la protección de las aguas frente a sustancias prioritarias, habría que destacar la Directiva 2008/105/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 16 diciembre de 2008. Esta desarrolla el artículo 16 de la DMA, y es completada por el Real

Decreto 60/2011, de 21 de enero. Este Real Decreto desarrolla las normas de calidad ambiental en el ámbito de la política de aguas, pero en materia de protección del estado de las aguas es regulado parcialmente. Por lo tanto, mediante el Real Decreto 817/2015, de 11 de septiembre, por el que se establecen los criterios de seguimiento y evaluación del estado de las aguas superficiales y las normas de calidad ambiental, queda integrado en este texto el seguimiento y evaluación del estado, así como la protección de las aguas frente a sustancias prioritarias (Real Decreto 817/2015).

Por lo tanto, el Real Decreto 817/2015, de 11 de septiembre, se define que la evaluación del estado de las aguas es un elemento esencial en la aplicación de la legislación de aguas nacional y europea, y recuerda que cualquier acción u omisión que provoque el deterioro del estado de las aguas constituye una infracción cuya calificación dependerá del daño producido al agua o al medioambiente, pudiendo llegar a ser delito. Los programas de seguimiento son una herramienta básica para la gestión de las aguas, y deben proporcionar la información necesaria para evaluar la efectividad de las medidas adoptadas y el grado de cumplimiento de los objetivos marcados. Para alcanzar un buen estado químico de las aguas superficiales se establecen las normas de calidad ambiental (NCA) para las sustancias prioritarias y para otros contaminantes, donde este Real Decreto marca los valores de concentración máxima admisible y serán tenidos en cuenta para este trabajo (Real Decreto 817/2015).

Respecto a los criterios sanitarios que deben cumplir las aguas de consumo humano con el fin de proteger la salud de las personas de cualquier tipo de contaminación de las aguas, queda recogido en el Real Decreto 140/2003, de 7 de febrero, y en el Real Decreto 314/2016, de 29 de julio, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano.

En el ámbito de Andalucía se desarrolla la Ley 9/2010, de 30 de julio, de Aguas de Andalucía en base a los principios marcados por la directiva marco de agua (DMA), siendo unos de los objetivos alcanzar el buen estado de las aguas tal y como este es definido por la misma. Al igual que proteger y mejorar todas las masas de agua artificiales y muy modificadas, con objeto de lograr un buen potencial ecológico y un buen estado químico de las aguas superficiales. La calidad de las aguas continentales y subterráneas constituye un aspecto de gran significación, clave para diagnosticar el estado del medio ambiente de cualquier región. En Andalucía, el seguimiento de la calidad de las aguas está monitorizado, la red tiene como

principal objetivo medir parámetros de calidad biológica, hidromorfológica, química y físico-química de las aguas. Para las aguas superficiales continentales se tiene los programas de control de vigilancia, operativo, investigación y zonas protegidas (REDIAM, 2000).

2.2. Estudios previos realizados en el área investigada

El interés minero de la región se relaciona con la existencia de yacimientos filonianos hidrotermales de sulfuros de plomo que han sido explotados mediante minería subterránea. Son numerosos los trabajos geológicos realizados en la zona que describen las series estratigráficas e intentan explicar la génesis de las mineralizaciones (L. Ríos & Ríos, 1974; S. Ríos, 1977; Tamain, 1966, 1972). Los estudios realizados por Enadimsa (1971) arrojaron los primeros datos geoquímicos relevantes sobre geoquímica isotópica y química mineral de los minerales. Charpentier (1976) continuó en la zona de La Carolina - Santa Elena el trabajo iniciado por Tamain (1971) en El Centenillo, abarcando aspectos estructurales, estratigráficos y geológicos minerales (Charpentier, 1976). El posterior trabajo de Enadimsa produjo en 1981 mapas geológicos detallados de la cuenca minera (ENADIMSA, 1981). En el caso de Lillo, aparte de trabajar en la geología regional, hace una definición mejorada de la génesis de las diferentes mineralizaciones (Lillo, 1992). Otros de los trabajos que estudian el Ordovícico – Silúrico Inferior en esta zona son (Butenweg, 1967; Henke, 1926a; Rey et al., 2005; Rey & Hidalgo, 2004).

En todo este enclave geológico es de especial interés las memorias de los Mapas Geológicos de España a escala 1:50.000, donde las hojas 884 y 862 recogen la geología de esta zona (Castelló R. & Orviz F., 1976; Martín et al., 2019).

Existen distintos libros (Contreras & Dueñas, 2010; Gutiérrez Guzmán, 2007) en los que se hace un repaso histórico de las explotaciones mineras llevadas a cabo en esta zona, gracias a la gran cantidad de datos ofrecidos se puede concluir la importancia que tuvo en el periodo 1875-1920 a nivel mundial esta cuenca minera. En esta línea también destaca la tesis de (Arboledas, 2007), donde por documentación y registro arqueológico define como pudo ser el entramado administrativo, fiscal, político y social que se articuló en torno a esta actividad productiva.

Al inicio del siglo XXI es cuando la sociedad y gobiernos toman conciencia de la necesidad de hacer un uso respetuoso del medioambiente. Por ello, conocer el estado medioambiental de esta cuenca minera fue la principal línea de investigación a desarrollar, justificado por la poca normativa establecida en protección al medio natural cuando se realizó la explotación mineral en este distrito minero.

Así, referente a la hidrogeología y la hidrogeoquímica destacar los trabajos (Hidalgo et al., 2002, 2006, 2010; Rojas et al., 2019) que analizan la calidad de las aguas subterráneas y superficiales. Se trata de aguas alcalinas de gran mineralización, sobre todo, en las épocas de estiaje donde la escorrentía superficial es reducida. Las hidrofacies son del tipo sulfato de calcio a sulfato de cálcica - magnésicas. Recientemente también se desarrolla estudios de caracterización mineralógica (De La Torre et al., 2012) que establecen la posible movilización de metales desde los residuos mineros a los suelos circundantes.

En la evaluación de la contaminación son numerosos los trabajos realizados mediante técnicas geofísicas y geoquímicas, donde se determina el elevado contenido de ciertos metales en los depósitos de residuos mineros y en los sedimentos de los cauces. Estas técnicas también han permitido conocer la estructura interna de las presas mineras y la generación de lixiviados en estas. Estas conclusiones son recogidas en la tesis de (Martínez, 2002) y los trabajos de (Cortada et al., 2018; el Mabrouki et al., 2001, 2003; Martínez et al., 2008, 2012, 2014, 2016; Rey et al., 2013). Además, en el trabajo de (Galdón et al., 2017) se da otro enfoque a los restos mineros de la cuenca, donde se pone en valor el patrimonio minero mediante la posibilidad de una visita turística por el pozo y galería de desagüe de una antigua explotación minera de esta cuenca.



Universidad de Jaén

3. El área de estudio

3. EL ÁREA DE ESTUDIO

3.1. Contexto geológico

Respecto a la geología de la provincia de Jaén se distinguen tres grandes dominios geológicos (Fig. 2). El primer dominio es el Macizo Ibérico que aflora al norte de la provincia de Jaén y coincide con los relieves de Sierra Morena. Se trata de materiales de edad Paleozoica compuestos básicamente por cuarcitas, pizarras y granitos. El segundo es la Depresión del Guadalquivir que aflora desde el oeste hasta el centro de la provincia y está formada fundamentalmente por rocas sedimentarias. La edad de estos materiales corresponde al Neógeno y Cuaternario, siendo materiales más jóvenes que los correspondientes al resto de dominios. Finalmente, el dominio de las Zonas Externas de la Cordillera Bética que afloran en la toda la parte sur y este de la provincia. Los materiales que la forman son básicamente calizas, dolomías, calizas margosas y margas que corresponde al Mesozoico.



Figura 2: Geología simplificada de la provincia de Jaén (Castro et al., 2012)

Las mineralizaciones de interés en el distrito minero de Linares – La Carolina se encuentran asociadas al Macizo Hercínico. Por ello, la descripción estratigráfica que se realiza a continuación se limita exclusivamente a este dominio geológico.

3.1.1. Estratigrafía

Pasamos a definir un análisis geológico más en detalle basado en (Castelló R. & Orviz F., 1976), donde las unidades cronoestratigráficas que afectan según su orden de antigüedad son (Fig. 3):

- Ordovícico Superior.
- Silúrico Inferior.
- Devónico Medio.
- Carbonífero Inferior.
- Triásico.
- Mioceno.
- Cuaternario.

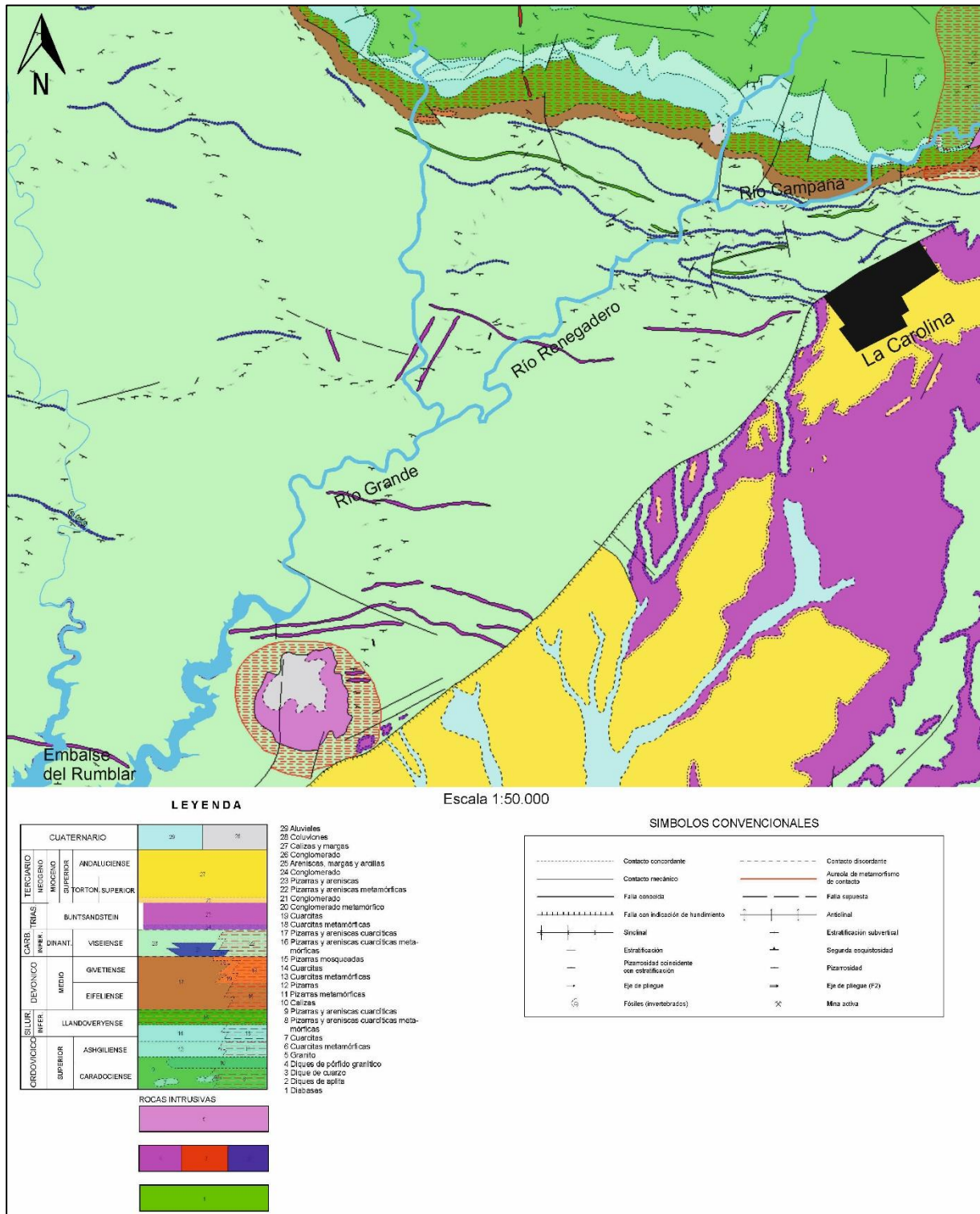


Figura 3: Mapa geológico del área de estudio. Se incluye la leyenda litológica y de los símbolos convencionales utilizados. En el mapa se aprecia la posición del sector muestreado: colas del embalse del Rumberal y río Grande y río Renegadero (Castelló R. & Orviz F., 1976)

El zócalo Paleozoico lo forman las unidades del Ordovícico Superior, Silúrico Inferior, el Devónico Medio y el Carbonífero Inferior. Todas estas unidades, excepto el Carbonífero Inferior, afloran al norte de La Carolina como se muestra en la Fig. 3.

El Ordovícico Superior está formado en su base por areniscas más o menos cuarcíticas con pizarras arcillosas (9). Siguiendo la cronología encontramos el único horizonte calcáreo de este Paleozoico, es decir, la caliza (10) en la que destaca su alto contenido en Fe. Para finalizar esta unidad cronoestratigráfica señalar las pizarras arcillosas de tonalidad gris oscuras (11-12) con una potencia de 120 m (Henke, 1926b).

El Silúrico Inferior se inició con cuarcitas (13-14) ubicadas en el techo de las pizarras anteriormente comentadas, de tonalidad rojiza debido a su alto contenido en Fe. Finaliza con las pizarras arcillosas (15) con una potencia entorno los 150 m. Destacar que en la parte inferior la presencia de abundante grafito que junto con la piritita pone de manifiesto un medio reductor rico en materia orgánica (Henke, 1926b).

El Devónico Medio está formado por materiales arcillosos con cierta pizarrosidad que alternan con capas cuarcíticas o arenisca cuarcítica (17), que a muro entran en contacto con las pizarras del Ordovícico Superior y a techo con el Carbonífero Inferior.

La unidad del Carbonífero Inferior aflora en gran parte del distrito minero de La Carolina (Fig. 3), limita al norte con la unidad mencionada en el párrafo anterior y, en parte, con la intrusión granítica. Esta intrusión genera un metamorfismo de origen térmico en toda la zona de contacto. El conjunto Carbonífero está constituido alternancias de pizarras metaareniscas, metagrauwackas y semiesquistos (22-23) que a pesar de su gran extensión se estima una potencia reducida, del orden de 300-400 m (Castelló R. & Orviz F., 1976).

Discordantemente sobre el zócalo Paleozoico aparece la cobertera Posthercínica, que se dispone de forma subhorizontal formada por materiales del Triásico, Mioceno y Cuaternario. Para el Triásico el afloramiento se muestra con difusión y recubierto de forma parcial por el Mioceno. En su base encontramos conglomerados de cantos silíceos (24) en contacto por alternancia con areniscas rojas y arcillas (25). La potencia de esta unidad es variable pudiendo ir desde los 17 m. hasta los 70 m. Su posición es subhorizontal discordante con el Carbonífero.

En el caso del Mioceno fue depositado transgresivamente sobre el zócalo paleozoico y los materiales del triás, comenzando su formación por conglomerados (26) de potencia entorno los 6 m. y a posteriori sedimentos más lutíticos. Las calizas (27) incluyen materiales terrígenos, dando una potencia el conjunto de entorno los 40-50 m.

Finalmente, el Cuaternario culmina como unidad más joven y está representada por dos tipos de materiales: el coluvial (28) constituido por conglomerados poco cementados y el aluvial (29) ubicado en los lechos de los ríos formado por cantos sueltos de pizarra, arenisca y cuarcita.

3.1.2. Tectónica

El zócalo Paleozoico está afectado por varias fases tectónicas de plegamiento y a la fracturación asociadas a la orogenia Hercínica. En una de las etapas más tardías se generó una amplia red de fracturas, a través de las cuales circuló un fluido hidrotermal dando lugar a la mineralización.

En detalle, en relación a este proceso, tres etapas en la Orogenia Varisca (Castelló R. & Orviz F., 1976):

- La primera etapa se compone de pliegues bastante apretados con dirección ONO-ESE, con excepción de otros pliegues con dirección NO-SE.
- La segunda etapa, de carácter extensional, se trata de pliegues más abiertos y de gran amplitud con dirección NNE-SSO.
- La última etapa no ha establecido su propia directriz, sino que está condicionada por la primera y segunda generación generando grandes fallas de desgarre.

El análisis estructural reveló que el desarrollo de las estructuras fue debido a dos impulsos que originaron pliegues casi perpendiculares entre sí y separados muy poco en el tiempo, también surgió uno posterior de menor intensidad. Los dos plegamientos principales corresponden a la orogenia Hercínica en su fase Astúrica, y por ello han afectado a todos los materiales de la región, imprimiendo el estilo tectónico dominante. Su intensidad ha sido tal que ha podido borrar cualquier vestigio de plegamientos o discordancias anteriores. Lógicamente y dentro de este esquema, cada tipo de materiales habrá reaccionado según su litología a estos esfuerzos (Castelló R. & Orviz F., 1976).

Respecto a las fallas formadas en la fase Astúrica tienen un empuje N-S. Las oblicuas son las más frecuentes en este distrito minero cuyas direcciones principales son NNO-SSO y SSE. En esta área la afección Alpina en los materiales formados después del Paleozoico no es

relevante, la dirección de fracturación es E-O y de componente vertical que se puede relacionar quizás a la reactivación de las fallas surgidas en orogenia Hercínica (Lillo, 1992).

Posteriormente se dio un proceso magmático que tuvo repercusión en todo el Macizo Hespérico, con la circulación de fluidos hidrotermales por las fallas existentes en este distrito minero.

Como prolongación del batolito de los Pedroches, en la zona investigada en una fase postcinemática con respecto a la fase principal compresiva Varisca, intruyen granitoides (Fig. 3) que se emplazan en rocas Paleozoicas. La edad abarca desde el Ordovícico temprano al Silúrico, y es posterior a la primera etapa de deformación Varisca. Los afloramientos más importantes son los definidos por los batolitos de Santa Elena y Linares, donde difieren tanto los elementos principales como los oligoelementos. (Azcárate, 1977; Castelló R. & Orviz F., 1976; Lillo, 1992)

Los diques de la Orogenia Varisca tardía están formados por granitoides porfídicos, lamprófido y diabasa aplitas. Estos diques son alterados de forma variable por los fluidos hidrotermales.

3.1.3. Yacimientos mineralizados

Los depósitos filonianos hidrotermales surgidos en el Tardihercínico están enriquecidos en Ba, Pb, Zn, Cu y Ag. Estos se formaron durante una etapa extensional que comienza en el Pérmico Superior y finaliza antes del Ladiniense. Se han reconocido tres etapas generales de mineralización (Castelló R. & Orviz F., 1976; Lillo, 1992):

- La primera mineralización surgida en el Pérmico se trata de sulfoantimoniuros de Pb – Ag. El primer depósito mineral sería de ankeritas que sería la ganga predominante. Además se formaron sericita, clorita y biotita por reacciones de la ankerita con la pizarra encajante. Posteriormente tiene lugar la precipitación de la mena principal de galena, donde se encuentra ligados los minerales de Ag. Otras menas en esta etapa son blenda, cerusita y anglesita (Azcárate, 1977; Castelló R. & Orviz F., 1976).
- La segunda mineralización afecta a niveles Permo – Trásicos está compuesta de sulfuros de Cu – Fe y se caracterizados por realizarse a mayores temperaturas que la

primera etapa de mineralización. Los fluidos responsables de esta etapa de metalización cuprífera están compuestos de calcopirita, pirita y marcasita, como menas principales. La pirrotina fue sustituida por la pirita y la marcasita, estando la bravoita y los sulfoarseniuros de Fe, Ni y Co localizados en la periferia de la pirita. La ganga acompañante es esencialmente calcita, cuarzo y clorita (Azcárate, 1977; Castelló R. & Orviz F., 1976).

- La última etapa de mineralización afecta a los niveles Triásicos por lo que está relacionada con la Orogenia Alpina. El aporte hidrotermal es de baritina ocupando el espacio generado por la brechificación de los filones (Castelló R. & Orviz F., 1976).

Respecto a la dirección de las fracturas más importantes que se encuentran mineralizadas se pueden clasificar en (Castelló R. & Orviz F., 1976):

- Al SE de La Carolina afectando al Carbonífero (Fig. 3) y de dirección NE y N 75° E, se encuentran encajadas en pizarras arcillosas.
- Al O de La Carolina localizadas en el Carbonífero (Fig. 3) con dirección principal de los filones N 85° E y dirección de los cruceros N 30° E.
- Al de La Carolina y enclavadas en materiales del Intracarbonífero (Fig. 3) la dirección principal de los filones es N 70° O y para los cruceros N 30° E.
- Al NO de La Carolina y localizadas en el Intracarbonífero (Fig. 3) la dirección principal de estos filones sería N 70° E y para los cruceros N 20° E y N 70° O.
- Al E de La Carolina y ubicadas en el Intracarbonífero (Fig. 3) la dirección predominante es N 25° E y N 45° E.
- Finalmente, para el granito de Santa Elena ubicada al N de La Carolina la dirección principal de los filones es N 70° O y para los filones cruceros N 20° E y N 70° E.

Para completar este punto y quedar reflejado la abundancia de ciertos minerales en la zona de estudio se muestra en la Fig. 4 los indicios mineros recogidos por el IGME. La mayoría de estos indicios son representados por el catión plomo, siendo la galena la mena principal. Además, se muestran otros indicios mineros puntuales de antimonio, bario, uranio, zirconio, estaño y wolframio relacionados con el entorno geológico dado en la zona de estudio y justificado en los párrafos anteriores.

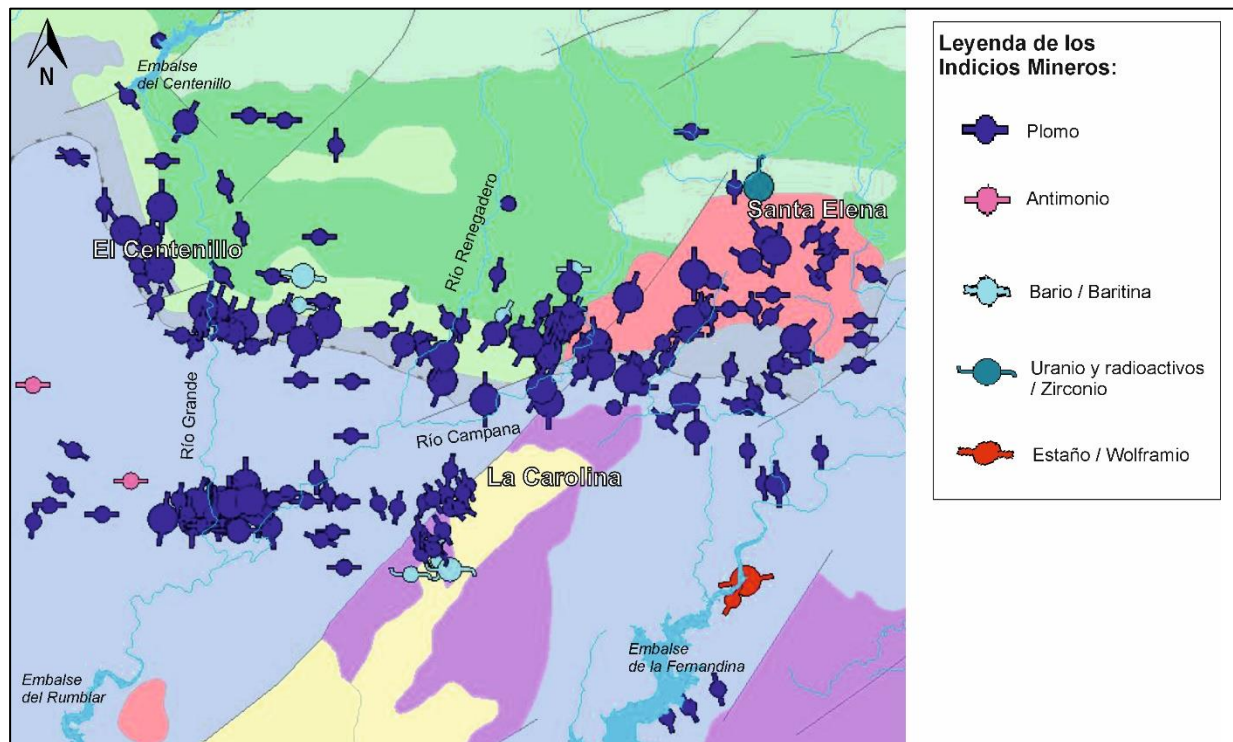


Figura 4: Mapa de los indicios mineros localizados en el distrito minero de La Carolina. Se detalla de que elemento se trata en cada indicio minero y su localización, además de la ubicación de las localidades de La Carolina, Santa Elena y El Centenillo, así como los ríos y embalses de la zona. Como mapa base el geológico de la Fig. 3 por eso no se indica la leyenda geológica ya que queda expresada en la Fig. 3

3.2. Contexto hidrológico

El distrito minero de Linares - La Carolina se enclava en la zona noreste de la cuenca hidrográfica del Guadalquivir (Fig. 5a). Esta cuenca es de gran longitud alcanzando 657 km y abastece al 51% de los andaluces. Está configurada y delimitada por: los bordes escarpados de Sierra Morena al norte y las cordilleras Béticas al sur con desarrollo SO – NE desembocando en el océano Atlántico (CHG, 2015).

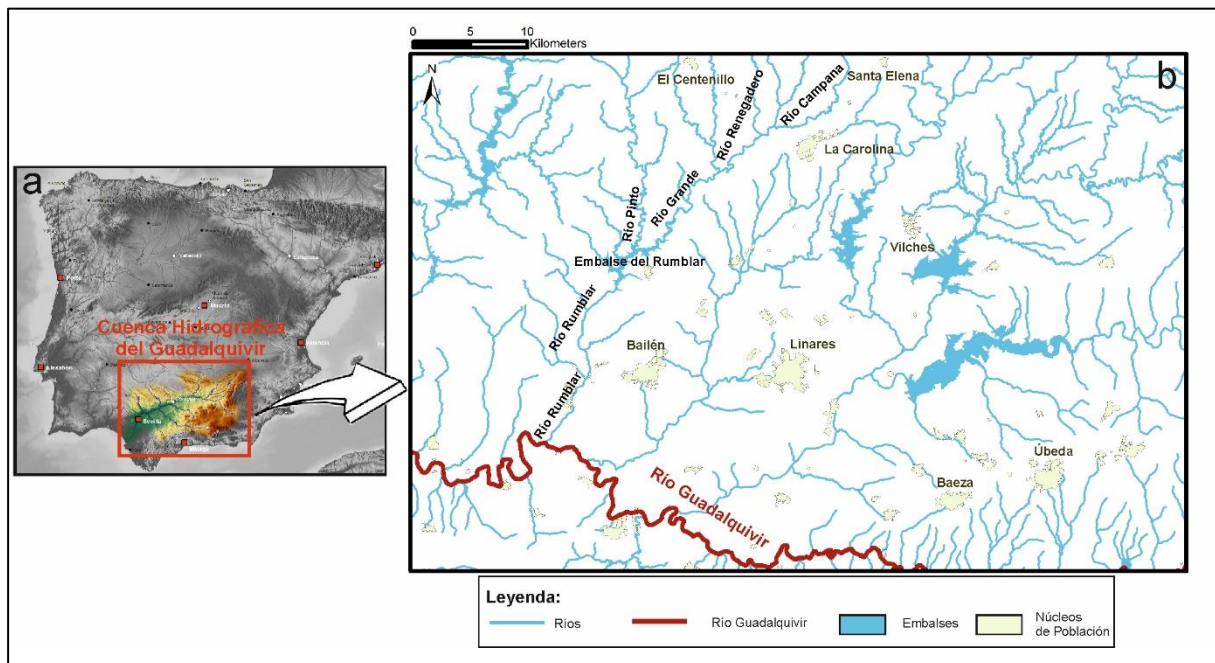


Figura 5: En la figura 4(a) se muestra la localización de la demarcación hidrográfica del Guadalquivir donde se representa en tonos de color que van desde el verde (menos altitud) hasta el marrón (mayor altitud). En el caso de la figura 4(b) se muestra la subcuenca y la ubicación de la zona de estudio, se indica el nombre de los ríos y embalses que están afectados por las antiguas labores mineras. En el caso del río Guadalquivir se muestra de un color diferente por ser el cauce principal donde desembocan todos los ríos, también se representan los núcleos de poblaciones

El río principal que transcurre por el distrito minero de La Carolina es el río Grande (fig. 5b). Este río nace en la provincia de Ciudad Real y en su transcurso se encuentra el embalse del Centenillo con una capacidad de 2 hm^3 . Los afluentes principales de río Grande son el río Renegadero y el río Campana (fig. 5b). El final del río Grande es en las colas del embalse del Rumblar (fig. 5b), donde también finaliza el río Pinto. El embalse del Rumblar tiene una capacidad de 126 hm^3 y fue construido en 1941. En la salida del embalse se inicia el río Rumblar (Fig. 5b) que en su transcurso llega al embalse de Zocueca de 5 hm^3 y finalmente desemboca en el río Guadalquivir (Fig. 5b). Destacar que el eje central de recogida del agua en este sector es el río Grande y río Rumblar con una longitud de 52 km y 70 km respectivamente, siendo la superficie para esta cuenca de 710 km^2 .

Respecto a las precipitaciones se sitúan en torno a los 600 mm anuales (Fig. 6), siendo esta cifra muy común en todo el valle del Guadalquivir, toda Sierra Morena y parte de la costa mediterránea. Uno de los grandes problemas es el déficit estival que tiene Andalucía, donde no se suele superar en época de estiaje el 3 % de las precipitaciones anuales. Para esta zona los meses de mayores precipitaciones son enero, febrero y marzo. Otra característica de la zona es la irregularidad de precipitaciones entre años, donde se tienen años muy lluviosos y otros muy

secos, superando en tres veces las precipitaciones del año más lluvioso con respecto al más seco (Junta de Andalucía, 2020). Este régimen de precipitaciones tan variables entre los distintos años afecta a los procesos de meteorización, y por tanto, al aporte de metal(oid)es al medio natural.

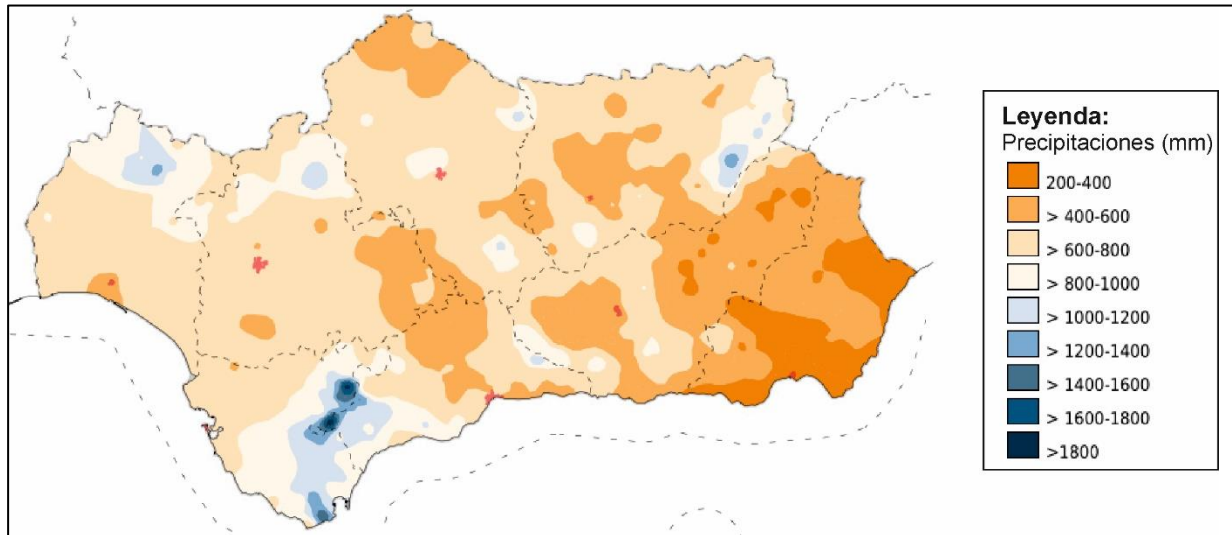


Figura 6: Mapa distribución de precipitaciones anuales (mm) en Andalucía (Junta de Andalucía, 2020)

La red de aguas subterráneas en esta zona tiene un nivel de conexión elevado con la red de aguas superficiales. La acción antropogénica ha generado galerías y socavones de desagüe, lo que se definiría como manantiales desde el punto de vista de medio natural. Esta característica hace que haya un elevado interés de análisis detallado de las aguas en la zona. Los resultados obtenidos marcan la influencia de las aguas subterráneas sobre las aguas superficiales como queda reflejado en el trabajo de (Hidalgo et al., 2010)

El zócalo Paleozoico junto con las rocas intrusivas (en este caso el granito) se caracteriza por tener una baja permeabilidad primaria, por lo que se podría pensar a priori que ofrecen un nulo interés hidrogeológico. Pero estos materiales se encuentran afectados una red de fracturas confiriéndole una permeabilidad secundaria importante que favorece la de circulación de fluidos, preferentes de aguas subterráneas. Además, se tiene un volumen elevado de huecos mineros sobre estos materiales debido a la perforación de pozos, galerías y cámaras de explotación de cientos de kilómetros, que en la actualidad se encuentran gran parte inundados de agua. Por lo tanto, el interés hidrogeológico de estos materiales es muy importante, ya que alberga grandes cantidades de agua que se manifiestan en superficie por el rebose de los socavones mineros. Estas aguas acumuladas en los huecos mineros que circulan por la red de

fracturas y filones metalizados contienen metales pesados que son considerados una amenaza para la calidad de las aguas (Hidalgo et al., 2002).

Las aguas en el distrito minero tienen unos valores de pH que las define como alcalinas, tanto para aguas superficiales como subterráneas. Aunque a priori se podría pensar que serían ácidas debido a la oxidación de los sulfuros metálicos, la acción de los carbonatos presentes en las gangas acompañantes a la mineralización neutraliza la acidez producida (Hidalgo et al., 2010). La calidad de las aguas subterráneas es baja, presentando un alto contenido en sulfatos y unos contenidos en Fe y Mn que superan los límites establecidos para agua potable. En el caso de las aguas superficiales son del tipo sulfato cálcica – magnésica de mineralización moderada. En épocas secas se produce un aumento de sales y de metales disueltos, debido al descenso de la escorrentía superficial mientras que las descargas de minas se mantienen constantes (Hidalgo et al., 2002, 2010).

3.3. La minería, mineralurgia y metalurgia en el distrito Linares-La Carolina

El distrito minero de Linares – La Carolina abarca, de norte a sur, los núcleos de población de Santa Elena, El Centenillo, La Carolina, Baños de la Encina y Linares. En la Fig. 7 se muestra la distribución de filones, aplitas, diabasas y fallas en el campo filoniano del distrito minero.

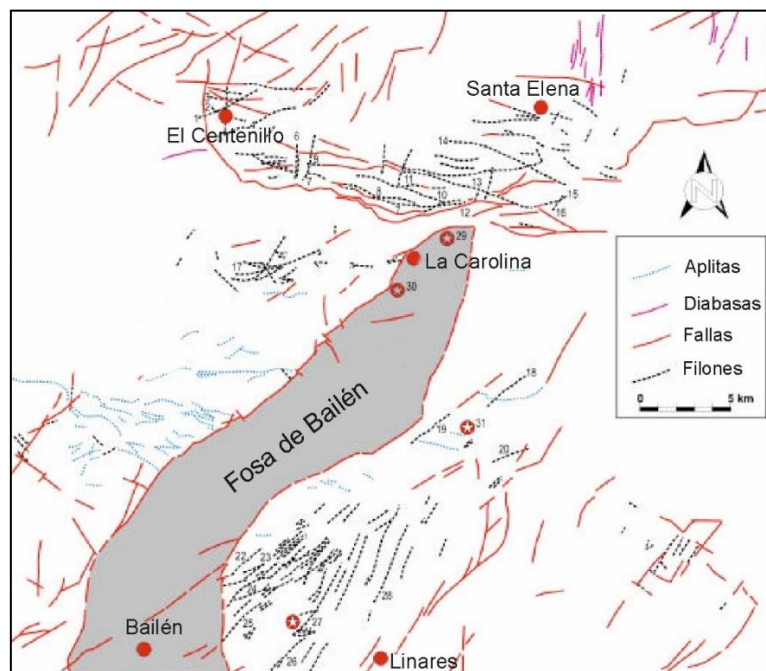


Figura 7: Distribución filones, fallas, aplitas y diabasas en el distrito minero modificado: (Lillo, 1992)

Existen estimaciones sobre la envergadura de la explotación minera en el sector con ~1.300 minas, ~65 Km de pozos maestros y ~786 Km de galerías sobre filón (Junta de Andalucía, 1986b). Su explotación se ha realizado desde la Edad de Bronce, llegándose a posicionar el distrito como el máximo productor de plomo en el intervalo de 1875-1920 con una producción media de 65.000 tn año⁻¹. En el sector de La Carolina fue la Sociedad Los Guindos la última en cesar su actividad (1981) y en el sector de Linares fue Minas La Cruz (1991) (Junta de Andalucía, 1986b). Esta actividad minera deja en las inmediaciones de las zonas explotadas (Fig. 7) pasivos mineros como escombreras, balsas y presas de flotación etc..., así como un patrimonio minero compuesto por pozos, galerías, casas de máquinas, chimeneas, restos de fundiciones, poblados mineros etc...

3.3.1. La técnica minera

Los filones son por lo general subverticales con gran desarrollo longitudinal y una potencia que puede ir de centímetros a más de cinco metros. En la zona de Linares hay dos juegos de filones principales, con dirección aproximada N 25° E y N 80° E encontrándose fundamentalmente encajados en un batolito granítico paleozoico o en las pizarras carboníferas hacia el Norte o el Oeste del batolito. En el caso de la zona de La Carolina la dirección por lo general es más cercana al Este – Oeste y están encajados en la serie detrítica del Ordovícico.

La técnica minera empleada en casi todos los casos es subterránea siendo el acceso desde la superficie por pozos verticales. Estos pozos son de sección rectangular ubicándose próximos a los filones y distribuidos a lo largo de la corrida. La comunicación entre filones cercanos se realiza mediante transversales siendo la longitud media entorno los 800 m (Junta de Andalucía, 1986a).

El sistema empleado generalmente es el de cámara – almacén (cut and fill stoping) (Fig. 8a), en el que el mineral dispuesto entre dos plantas se arranca por cámaras independientes. En algunas explotaciones de La Carolina, también se ha empleado el método de corte y relleno (shrinkage stoping), como en el caso del filón Guindo y Federico.

Desde el pozo maestro se realizaban las galerías llamadas traviesas que daban acceso al filón (Fig. 8b). Una vez alcanzado el filón, en el método de cámara – almacén, se realizaban galerías en avance sobre filón, delimitando bloques de explotación cada 20 o 30 metros,

conectando el nivel inferior con el superior mediante galerías ascendentes llamadas calderillas (Fig. 8a).

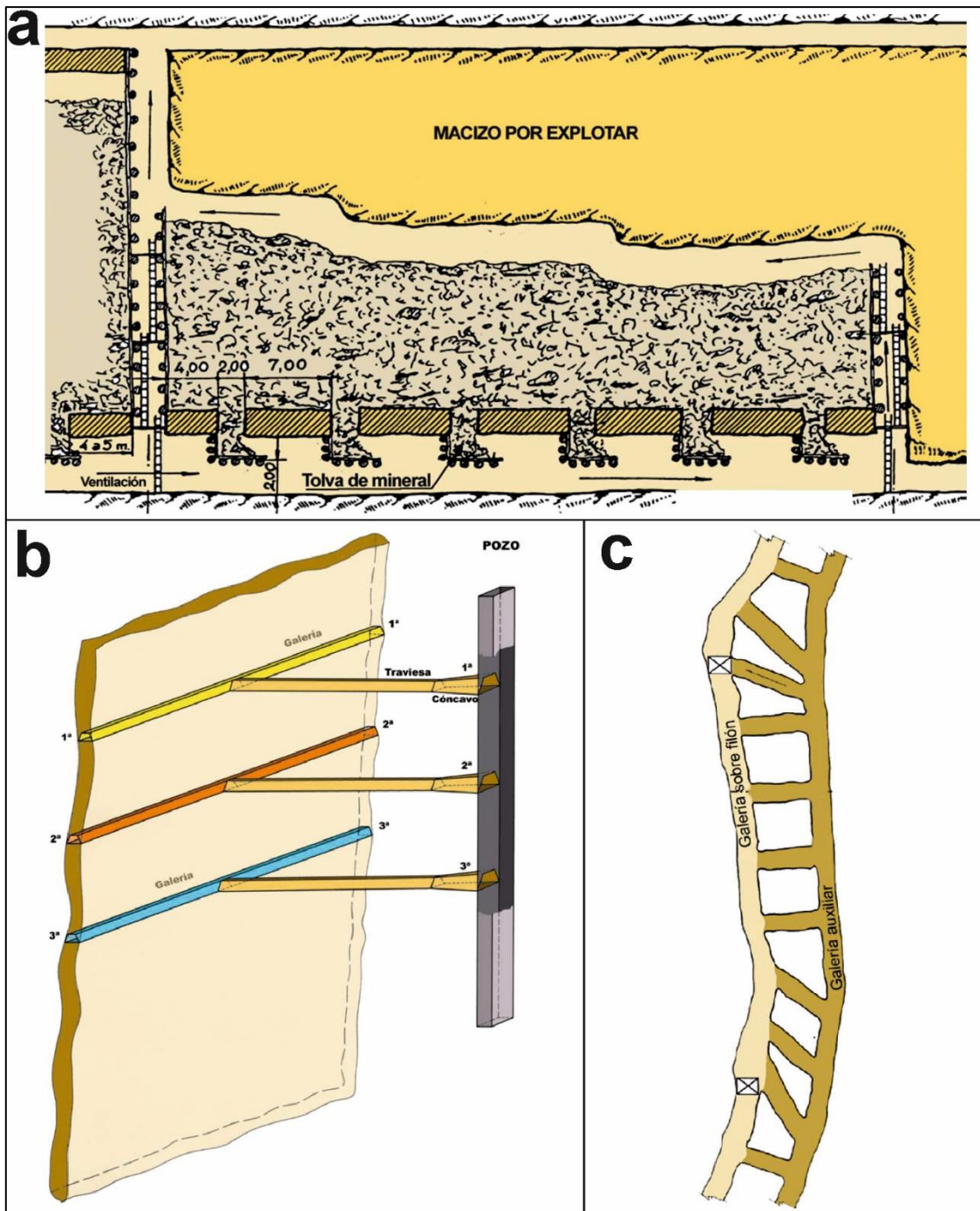


Figura 8: Se muestra en la Fig. 8a el método de explotación utilizado de cámara – almacén, el acceso se realiza por traviesas que van desde el pozo hasta el filón como se ilustra en la Fig. 8b y en la mayoría de explotaciones se realizaba una galería auxiliar paralela al filón como se muestra en la Fig. 8c (Contreras & Dueñas, 2010)

Una vez finalizada la preparación del bloque de explotación se realizaba la extracción del mineral bien por realce o bien por rebaje mediante perforación y voladura. Destacar que el

método de rebaje se descartó al resultar poco productivo y conllevar un gran peligro por caída de material del techo, optándose por el empleo de realce el cual resultaba más seguro y productivo. Las zafras arrancadas se empleaban como piso de trabajo, por lo que quedan almacenadas mientras dura el realce de la cámara. Solo se extraían las zafras sobrantes por las traviesas, correspondientes al aumento de volumen por esponjamiento.

Inicialmente el método únicamente contemplaba la ejecución de una galería sobre filón por donde se hacía todo el transporte (por vagoneta), el movimiento de personas y los servicios auxiliares (agua, electricidad, aire comprimido, ventilación, etc...), lo que suponía un gran riesgo en caso de rotura del sostenimiento. Por ello, se hizo una mejora mediante la excavación de una galería paralela (Fig. 8c), conectándola con la galería de filón mediante traviesas excavadas cada varios metros por las que se descargaba con pala neumáticas el mineral arrancado que estaba almacenado en la cámara.

Para la carga de las zafras y los estériles se empleaba palas cargadoras de aire comprimido y para el transporte se utilizaban trenes con vagonetas. Una vez que llegaban al pozo maestro se introducían en las jaulas para su salida al exterior. Para el mantenimiento, reparación y servicio se tenían instalaciones en el exterior como talleres, subestaciones eléctricas, lampistería, botiquín y oficinas (Junta de Andalucía, 1986b).

En cuanto a la técnica de corte y relleno, también utilizada en diferentes explotaciones del distrito minero, se iniciaba por la perforación y voladura en franjas ascendentes. El hueco producido por el todo uno extraído por calderillas o pozos tolva se iba rellenando con estériles sobre el piso de madera dispuesto. Estos pozos o calderillas, con revestimiento de madera, se iban recreciendo al aumentar el espesor de la capa de relleno (Junta de Andalucía, 1986b).

La capacidad de extracción del pozo Federico era de 20 tn h^{-1} con una velocidad de la jaula del pozo de 8 m s^{-1} . La ventilación era forzada mediante ventiladores eléctricos y el desagüe se realizaba por grupos moto-bomba con un caudal de $140 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ (Junta de Andalucía, 1986b).

Los filones de más renombre de la zona de estudio de sur a norte son Guindo, Federico y Sinapismo, además de Paralelo núm. 1 y Paralelo núm. 2 situados entre Federico y Sinapismo. En el Guindo, con una corrida en más de 10 km la profundidad alcanzada es de 600 m y únicamente aflora en la cuenca de río Grande, donde se estima que comenzó su explotación. El

filón Federico se estima que puede ser un ramal del filón Guindo llegando su explotación longitudinal a 1 km y con una profundidad máxima de 400 m. Cabe destacar como accesos a estos filones los pozos La Manzana, Guindo, La Urbana, San José, La Española y Federico (Junta de Andalucía, 1986b).

3.3.2. La tecnología mineralúrgica

Esta técnica comprende el conjunto de actividades industriales, en este caso de aplicación minera, que tienen como principal objetivo concentrar el mineral de plomo de la zafra proveniente de los filones, mediante operaciones de conminución y clasificación como paso previo para la preparación a los procesos concentración, que en este distrito eran fundamentalmente gravimétricos y por flotación.

La reducción de tamaño para conseguir el grado de liberación y la granulometría óptima era mediante machaqueo para el proceso gravimétrico y molienda para la flotación.

Se detalla a continuación el proceso seguido de en la planta de tratamiento del mineral situada en las inmediaciones del pozo Federico, donde se han desarrollado parte del trabajo de la tesis. El proceso queda ilustrado en la Fig. 9 mediante el Flow-sheet (esquema de flujo) que se seguía en la planta, así el mineral procedente del pozo Federico se vierte a la tolva (1) que envía el material al alimentador Apron (2) que dosifica el material a una reja fija (3) de clasificación.

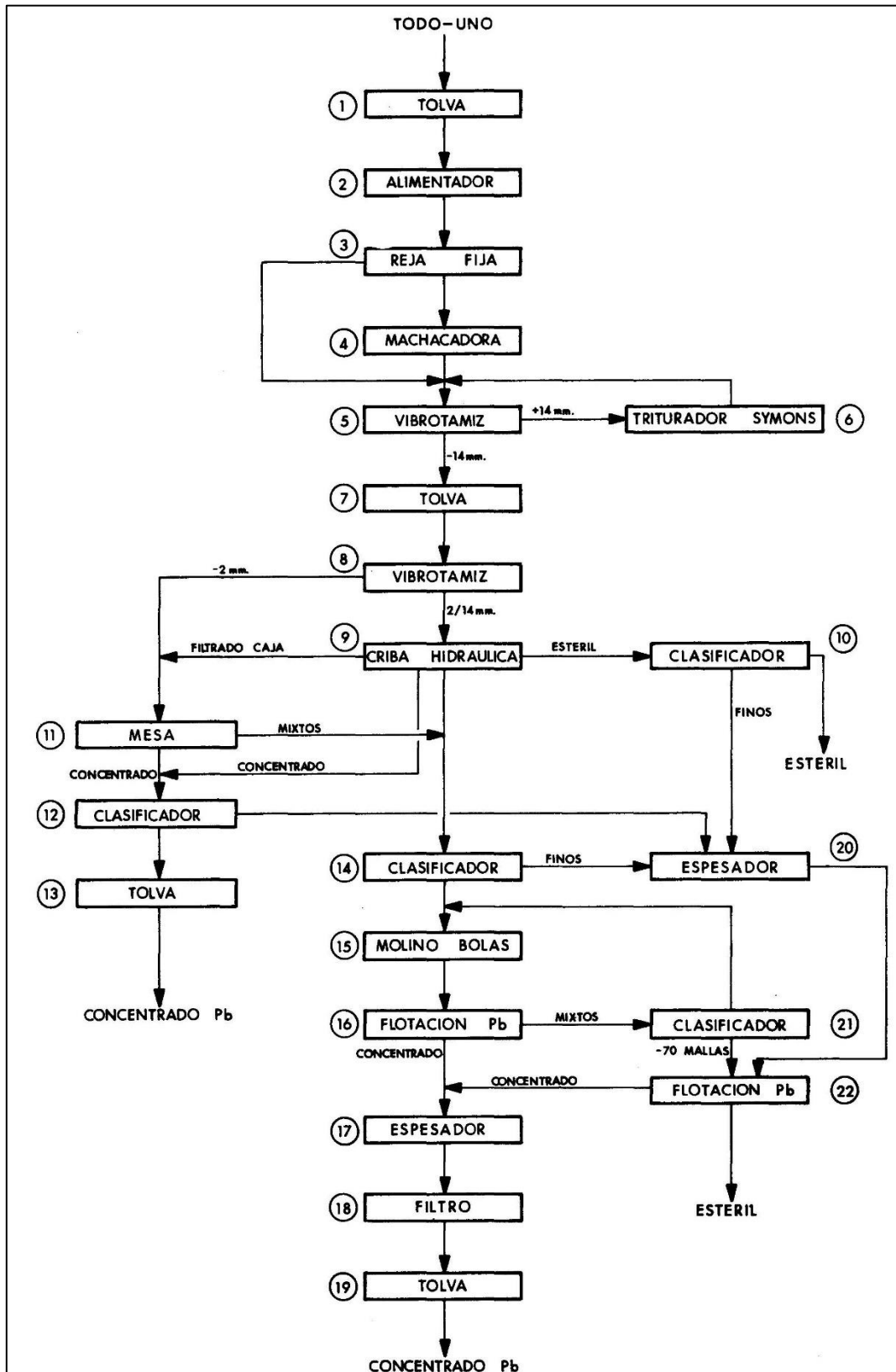


Figura 9: Esquema del proceso mineralúrgico de la planta situado en pozo Federico (Junta de Andalucía, 1986b)

La trituración es realizada por dos fases, la primera por una machacadora tipo Blake de 355 x 610 mm (4) que recibe los tamaños mayores que separa la reja fija (3) y da un producto

al cual se le une los tamaños menores de la reja fija (3) y el producto de la segunda fase de trituración, que está compuesta por una trituración cónica tipo Symons (6) en circuito cerrado que recibe el material de un vibrotamiz (5) de tamaño de luz de 14 mm.

El material pasaría ahora a la fase de concentración del mineral mediante una tolva de regulación (7), que recibe los tamaños inferiores a 14 mm del proceso anterior y llegan a un vibrotamiz (8) con tamaño de luz de 2 mm que separa los tamaños inferiores a 2 mm y los lleva a una mesa concentradora tipo Humboldt (11). El concentrado obtenido junto con el concentrado de la criba hidráulica (9) se lleva al clasificador (12) separando los finos del concentrado de plomo que se almacena en una tolva (13). Los slams o lamas (tamaño limo-arcilla) van al espesador (20) para tratarse en flotación (Junta de Andalucía, 1986b).

La fracción con tamaños de 2 a 14 mm se envía a una criba hidráulica Remer (9) para obtener: un concentrado grueso, unos mixtos (que van a un clasificador) (14) antes de llevarse a flotación y un estéril al que se le separa los finos que contenía ley en un clasificador (10) antes de enviarse a la escombrera. Los mixtos de la criba Remer (9) junto con los mixtos de la mesa concentradora (11), se llevan a la operación de molienda previamente separados los finos (con ley) en un clasificador. El equipo utilizado en molienda es un molino de bolas (15) que trabaja en circuito cerrado con un clasificador helicoidal Akins (21). El material molido se lleva al proceso de flotación en un banco de celdas de debaste y apure Fagergreen (16), que produce un concentrado que se espesa (17), se filtra (18) y se almacena (19). El rebose del clasificador del Akins (21), junto con los finos del espesador (20), van a la flotación en otro banco de celdas de apure Fagergreen (22), cuyo concentrado se une al obtenido en la flotación (16). Los estériles de flotación se envían a un dique o presa para su decantación y recuperación de aguas claras (Junta de Andalucía, 1986b).

Esta planta tenía una capacidad de 20 tn h^{-1} y la ley de partida en plomo de la zafra de llegada era de un 5,6-8,9 % y alcanzando un concentrado con una ley en plomo entorno 75-78 %. En el periodo 1981 -1984 la cantidad de mineral tratado en la planta fue de 93.959 tn, obteniendo un concentrado en plomo 8.852 tn con un contenido en plomo metal de 6.888 tn en dicha planta (Junta de Andalucía, 1986b).

En estas plantas de tratamiento mediante gravimetría y flotación se obtenían dos productos finales, el concentrado de mineral y unos estériles que contienen cierta ley que eran

bombeados a la balsa o presa de finos de flotación y que son los responsables, en parte, de la presencia de metal(oid)es en los suelos y depósitos fluviales de la cuenca minera.

3.3.3. La metalurgia

Se trata de la última etapa del ciclo minero, que es iniciado con la etapa de investigación y explotación, seguida de la etapa de extracción del mineral que es llevado a la etapa de tratamiento mineralúrgico obteniendo un concentrado de alta ley, el cual, es tratado en etapa final por procesos metalúrgicos.

En este distrito minero de Linares – La Carolina eran numerosas las fundiciones que estuvieron operativas a lo largo de la historia, destacar la fundición de la Compañía La Cruz localizada en Linares. Esta fue una de las funciones que mayor cantidad de concentrado proceso en la etapa final del distrito minero, estando operativa entre los años 1830 – 1991 y siendo la última en cesar.

Para la separación de los metales se realizaba básicamente aplicando procesos químicos donde el calor siempre está presente. En el caso de la galena se podía emplear diferentes metodologías:

- Métodos de reacción, comúnmente conocidos como método de tostación y reacción.
- Métodos de tostación seguidos de la reducción de los óxidos mediante carbón.
- Métodos de precipitación o reducción empleando hierro.

Señalar que los métodos metalúrgicos desarrollados en un distrito minero no siempre se pueden extrapolar a otros distritos, aunque el metal objetivo sea el mismo. El proceso depende de la ley que presente el metal, su naturaleza y las gangas e impurezas minerales que le acompaña.

Durante el siglo XIX en el distrito minero de Linares - La Carolina el método estandarizado para fundir las galenas era el de tostación y reacción, donde el hogar del proceso se realizaba en los denominados hornos de reverberos. El combustible empleado en aquella época era la leña y matorrales localizados en las inmediaciones de las instalaciones, pero en el caso de las fundiciones inglesas empleaban carbón. Era de gran interés el analizar los procesos

metalúrgicos en cada época con la finalidad de hacer más eficiente el proceso. Como resultado del buen trabajo desarrollado se beneficiaron de antiguos escoriales que contenían porcentajes elevados del metal, al ser el rechazo de procesos metalúrgicos pasados menos eficientes (Contreras & Dueñas, 2010).

El proceso en aquella época tardaba entorno a las seis horas, donde en las dos primeras horas se realizaba el proceso de calcinación con una temperatura moderada. Desde el punto de vista químico en esta primera etapa el sulfuro de plomo se transformaba a óxido, sulfato de plomo y dióxido de azufre. En la siguiente etapa de este proceso se elevaba la temperatura hasta que la escoria tomaba un carácter espeso y dejaba de extraerse plomo metálico, finalizada la reducción del metal fundido se llevaba a moldes para obtener los lingotes (Contreras & Dueñas, 2010).

Estas plantas metalúrgicas son un foco de contaminación al medio natural aportando un elevado contenido en metales, como se indica en (Cortada et al., 2018) desarrollado en las proximidades de la fundición La Cruz de Linares. Sin embargo, no se conoce la existencia de alguna fábrica de fundición ubicada en la cuenca del río Grande, por lo que no se produciría afección de este tipo.

3.3.4. Caracterización de los residuos generados

Debido al método de explotación empleado mediante minería subterránea no hay afección en la modificación del relieve, estabilidad de laderas y pérdida física del suelo por erosión. Sin embargo, la actividad extractiva y de los procesos de concentración producen residuos que son depositados en el medio natural y que podemos clasificar en tres tipos en función de su procedencia.

El primer tipo de residuos minero se trata de escombreras provenientes de la excavación de pozos y galerías mediante perforación y voladura (fig. 10a). Estos, en principio no tienen contenido metálico, ya que están constituidos por las rocas encajantes excavadas para alcanzar los filones mineralizados mediante pozos, galerías y chimeneas de ventilación. En este tipo de residuos también encontramos los desechos de una primera fase de separación (estrío) antes de pasar por procesos de trituración en las plantas de tratamiento. Se distinguen a simple vista del resto de residuos porque el tamaño de partícula es heterométrica, con granulometrías desde

centimétrica a métrica y porque suelen depositarse en laderas aprovechando los huecos y desniveles.

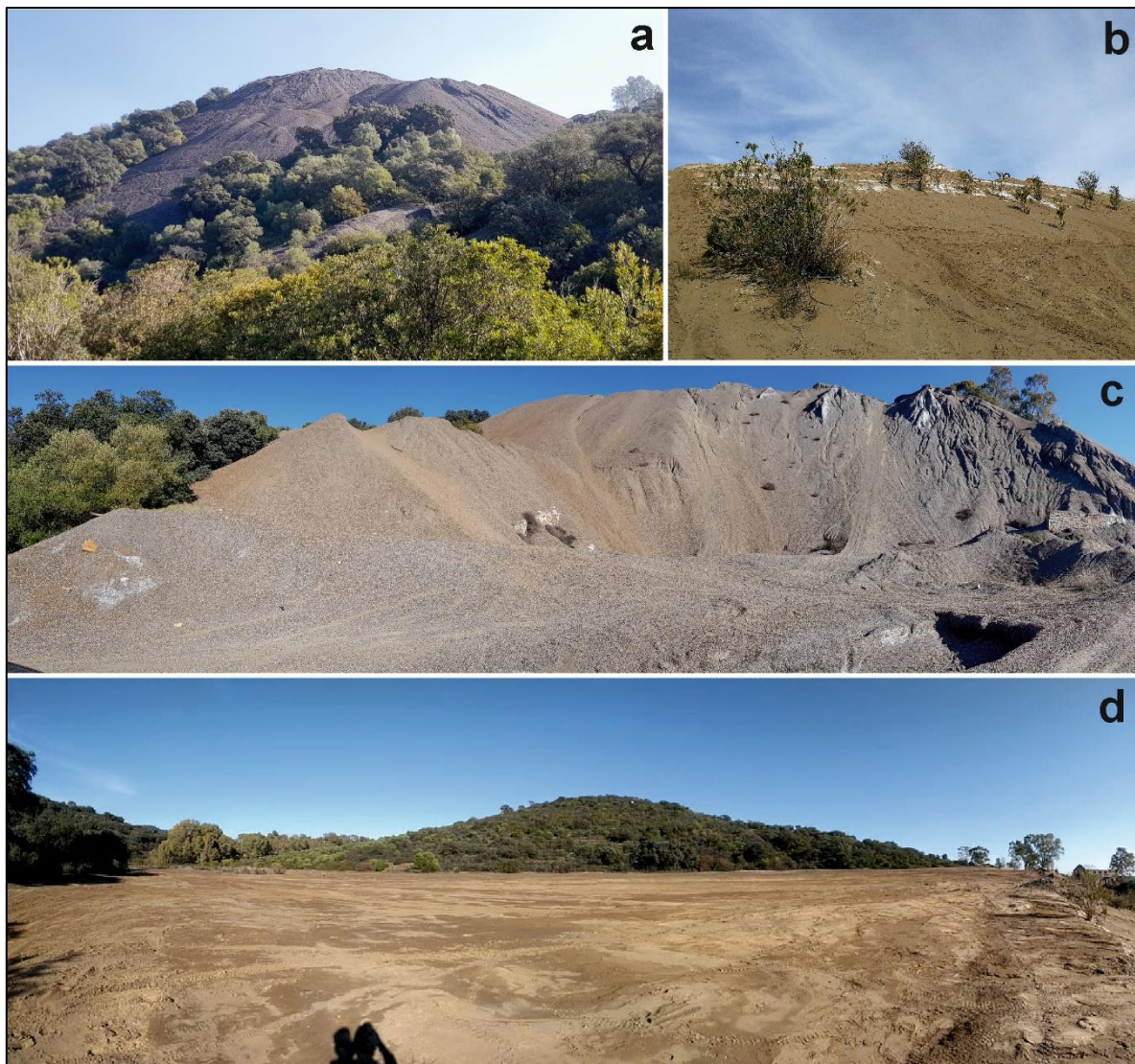


Figura 10: Tipos de residuos mineros del distrito minero La Carolina, la Fig. 10a muestra una escombrera de estériles de excavación de pozos y galerías, la Fig. 10b y 10d muestran una balsa de relaves de flotación y la Fig. 10c una escombrera de gruesos procedentes del estéril obtenido en el proceso de gravimetría

Otro tipo de residuo minero también definido como escombrera es el estéril de grano medio, proveniente de la etapa de concentración por gravimetría (Fig. 10c), en donde por diferencia de densidades se separaban los sulfuros pesados de los estériles ligeros. El tamaño de partícula de estos residuos es de 2 a 14 mm. Estos residuos son de menor volumen y más escasos a los indicados anteriormente porque en su mayoría fueron tratados posteriormente en procesos de flotación o utilizados como áridos lavados.

Finalmente están los residuos generados en el proceso de flotación que se caracterizan por tener una granulometría fina por debajo de 1 mm (70 mayas tayler) y presentar una coloración grisácea debido a su contenido predominantemente de filitas (Fig. 10b y 10d). Debido a que proceden de un proceso por vía húmeda, estos eran bombeados mediante bombas de lodos hasta el dique de estériles.

El depósito de este residuo se define según en el Real Decreto 975/2009 como: Balsa: “una instalación de residuos mineros natural o construida para la eliminación de residuos mineros de grano fino junto con cantidades diversas de agua libre, resultantes del tratamiento y beneficio de recursos minerales y del aclarado y reciclado del agua usada para dicho tratamiento de beneficio”. Otra definición en este Real Decreto 975/2009 es: Presa: “una estructura construida y diseñada para contener agua o residuos mineros en una balsa”. En general, en el distrito minero de La Carolina todas estas instalaciones son “presas” debido a la orografía de la zona, para lo cual es necesario disponer de un muro de contención que era construido con estériles gruesos de mina, a partir del cual se iba recreciendo por el bombeo de las pulpas de flotación. Los finos depositados decantaban junto al muro de contención generándose una zona denominada playa, mientras que el agua de proceso se acumulaba formando un lago. El control y desagüe del agua del proceso se realizaba mediante una chimenea central (o por tubos drenes) que estaba con una galería de descarga de fondo que sacaban el agua fuera de la estructura, desaguando libremente a los cauces próximos.

En la Fig. 11 se muestran los diferentes métodos constructivos de la presa de los residuos mineros la selección de cada uno dependerá de aspectos económicos, características morfológicas del medio, sustrato geológico base de la balsa y el tamaño.

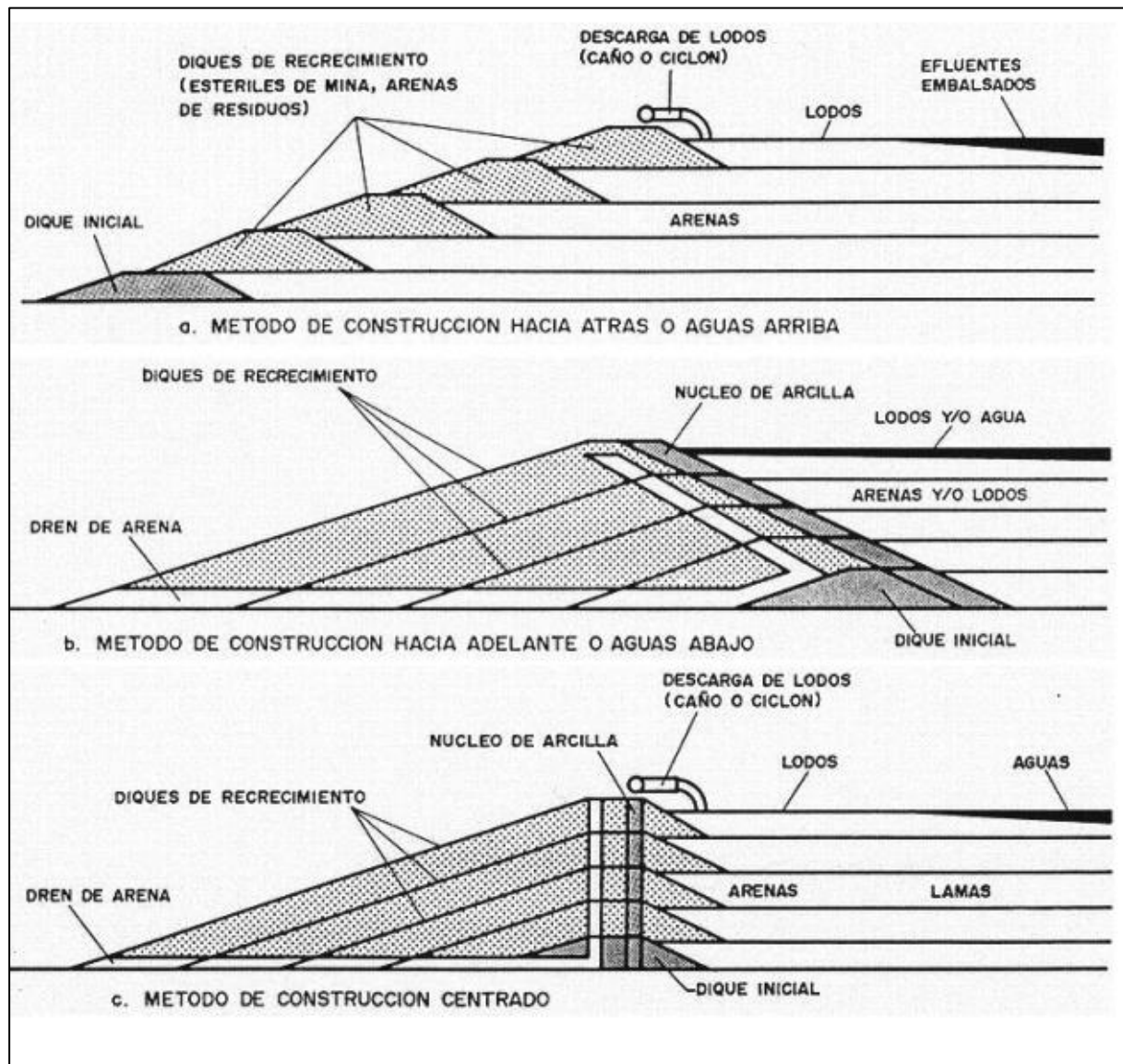


Figura 11: Tipos constructivos de presas mineras (Andrea, 2014)

Con respecto al proceso de flotación, hay que indicar que su llegada constituye un hito en el tratamiento de minerales. Este proceso empieza a utilizarse en el distrito minero de Linares y La Carolina en segunda mitad del siglo XX implantándose en todas las plantas mineralúrgicas gravimétricas. A partir de este revolucionario proceso, se crearon empresas que se centraban únicamente en relavar los estériles de mina y de gravimetría que contenían leyes recuperables. Ejemplo de ello es el centro minero La Aliseda (La Carolina), donde se obtuvo en el periodo 1981 - 1984 un concentrado en torno 400 tn año^{-1} con una ley del 60 % en plomo, también se obtenía como mena plata. Otra de las plantas de tratamiento donde se introducían las escombreras al proceso mineralúrgico era la Aquisgrana y Sinapismo (La Carolina). En ellas el contenido medio en plomo, cobre, zinc y plata se estimaba en 0,55 %, 0,10 %, 0,15 % y 0,005

% respectivamente, a partir de 1979 se trataron en torno a 3 millones m³ de escombreras (Junta de Andalucía, 1986b).

De todas las balsas de residuos mineros ubicadas en el distrito minero se ha seleccionado en esta tesis la balsa ubicada en el pozo Federico. Se ubica aprovechando el hueco de una pequeña vaguada donde se dispuso un muro de contención de estériles de mina (Fig. 12). El método de recrecimiento aguas arriba del dique es mediante canaleta en coronación del muro con multitud de orificios que eran abiertos o cerrados a conveniencia para ir conformando el depósito (Fig. 11a). La descarga y control de aguas de proceso, como ya se ha indicado, se realizaba mediante una tubería perforada conectada con una galería de fondo construida de mampostería sobre un lecho de grava, que evacuaba el agua fuera de la estructura por debajo del muro de contención

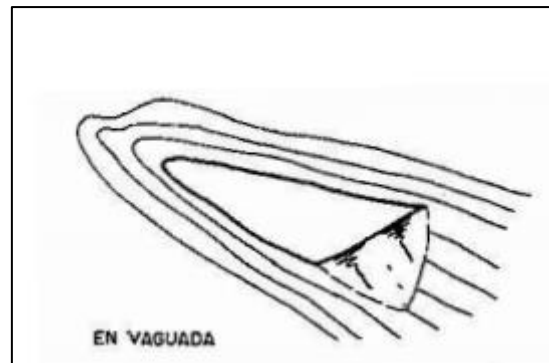


Figura 12: Tipo de depósito de los relaves mineros en pozo Federico

La estabilidad de estas presas es de especial interés porque, aunque aparentan estar estables y solo se aprecian procesos de erosión en el talud de la presa, en el interior surgen procesos no visibles (pimping) que en ocasiones pueden producir hundimientos e incluso el colapso del vaso de la presa. Muestra de ello es el ocurrido en la presa de la Aquisgrana (La Carolina) en el año 2012 (Fig. 13), tras la realización de trabajos de rehabilitación en la mejora de la estabilidad geotécnica (Arranz et al., 2019).

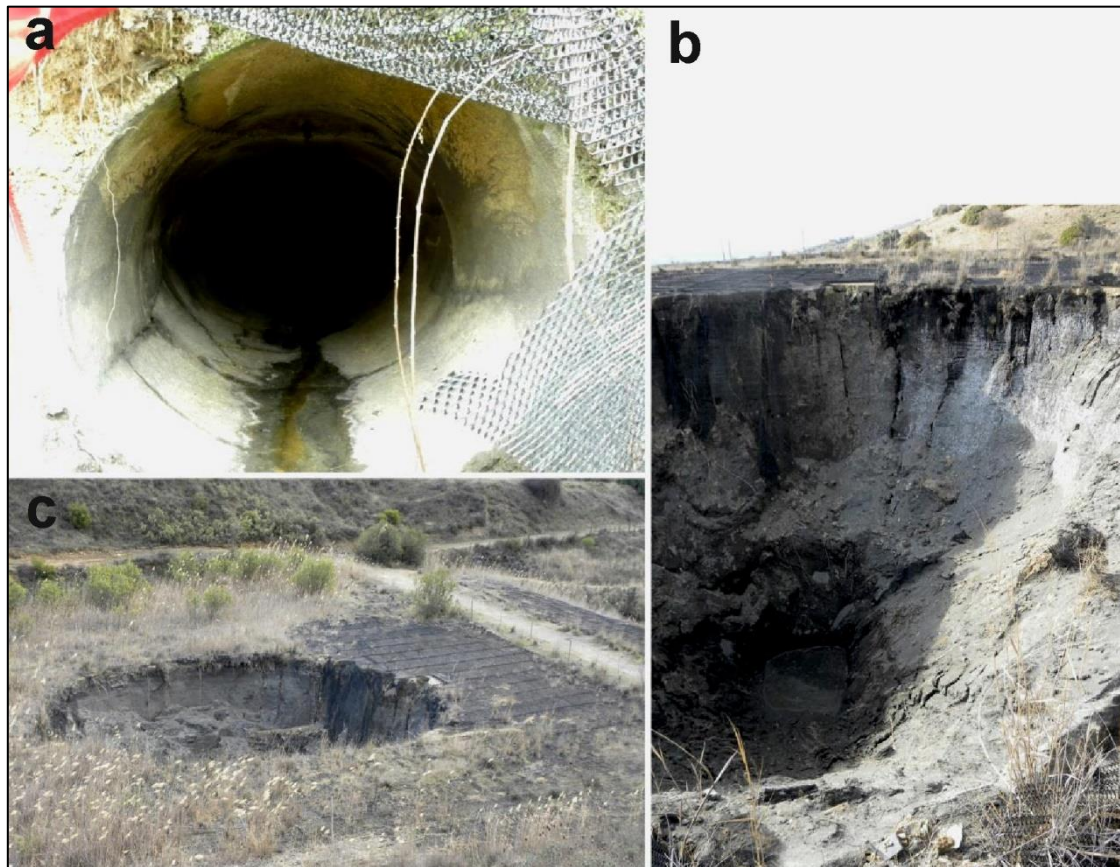


Figura 13: Fenómeno de colapso originado en la presa de La Aquisgrana (La Carolina), el material vaciado salió por el drenaje de fondo ilustrado en la Fig. 13a (Arranz et al., 2019)

3.3.5. Inventario de los principales focos de los contaminantes

En este apartado se recoge el inventario de escombreras de estériles y balsas de residuos de flotación localizados en la cuenca de río Grande, donde se desarrolla el presente trabajo, y que, por tanto, tienen influencia en los cursos de los ríos afluentes de río Grande el cual finaliza en el embalse del Rumblar.

En primer lugar, se muestran en la Fig. 14 la localización de todos los residuos mineros sin diferenciar su tipología quedando localizados en dos zonas bien diferenciadas, sur y norte. La zona sur con menor influencia minera corresponde a las explotaciones Araceli, La Reforma, Montepino y San Agustín. En el caso de la zona norte, es donde se sitúan la mayoría de las explotaciones mineras de mayor envergadura, quedando reflejado en el número y en el volumen de las escombreras. Además, estas siguen una evolución longitudinal con la misma dirección

de los filones principales, debido a que eran depositadas en las inmediaciones de los pozos mineros y de las plantas de tratamiento mineralúrgico.

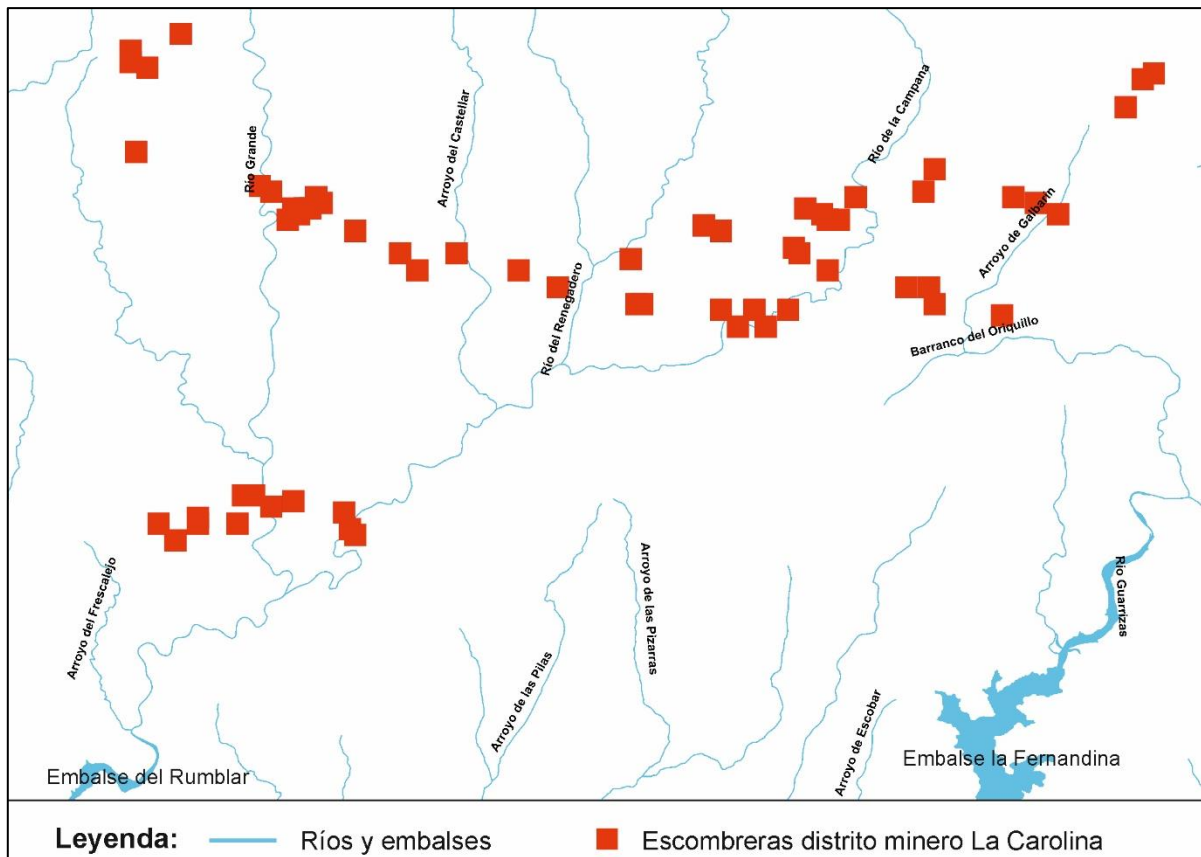


Figura 14: Localización de las escombreras del distrito minero La Carolina sobre los ríos de la cuenca minera

Por su parte la Fig. 15 ilustra el posicionamiento de las presas de residuos de flotación de este distrito minero. Estas son enmarcadas en recuadros que delimitan la influencia minera alrededor de estos residuos mineros. La ubicación coincide con las escombreras de gruesos de la Fig. 14, ya que se operaba siempre en las inmediaciones de los pozos mineros para evitar el transporte y, por lo tanto, costes. Además, las medidas y normativas medioambientales estaban muy poco desarrolladas incluso eran nulas en algunas épocas, por lo que no exigían estudios profundos para definir la mejor ubicación de los residuos.

Junto a los residuos mineros se localizan las antiguas instalaciones de beneficio, actualmente muy deterioradas y expoliadas tras su abandono, pero que están catalogadas como patrimonio cultural.

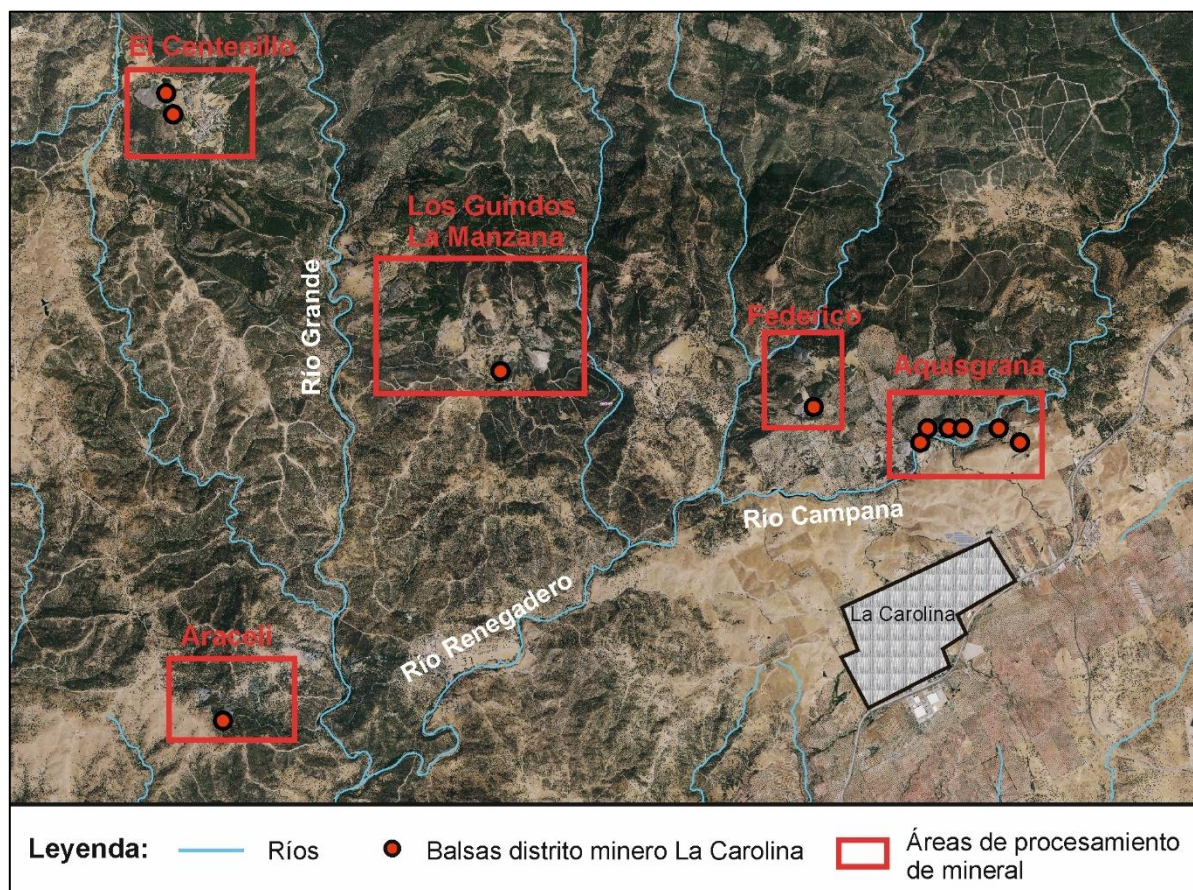


Figura 15: Localización de las balsas de relaves mineros coincidiendo con las plantas de tratamiento mineralúrgico del plomo en el distrito minero de La Carolina

En la Tabla 1 queda recogida para cada una de las balsas mineras información necesaria para su localización, como es; el término municipal que pertenece, el paraje donde se encuentra, la última empresa titular encargada de la labor y la ubicación mediante las coordenadas UTM. Además, desde el punto de vista geológico se indica el sustrato rocoso donde se apoya el residuo minero así como la mena de interés. En el ámbito de la hidrología se indica al principal río que afecta, donde en algunos casos se encuentran directamente sobre estos y en otros en arroyos tributarios.

Tabla 1: Información de las balsas de relaves mineros en el distrito minero La Carolina

Núm.	Municipio	Paraje	Empresa titular	Coord. X UTM	Coord. Y UTM	Litología del sustrato	Mena	Río Afectado
1	Baños de la Encina	Arroyo Valderrus	Minas La Cruz, S.A.	436.600	4.235.300	Pizarras	Galena	Río Grande
2	Baños de la Encina	Centenillo	Explansa	435.800	4.244.100	Cuarcitas	Galena	Río Grande
3	Baños de la Encina	Centenillo	Exmialsa	435.900	4.243.800	Cuarcitas	Galena	Río Grande

3. EL ÁREA DE ESTUDIO

4	La Carolina	La Manzana	BAYPLOM	440.500	4.240.200	Pizarras y Cuarcitas	Galena	Río Renegadero
5	La Carolina	Federico	BAYPLOM	444.900	4.239.700	Pizarras y Cuarcitas	Galena	Río Campana
6	La Carolina	Cortijo de Lara	BAYPLOM	446.400	4.239.200	Pizarras y Cuarcitas	Galena	Río Campana
7	La Carolina	Cortijo de Lara	BAYPLOM	446.500	4.239.400	Pizarras	Galena	Río Campana
8	La Carolina	Mina El Sinapismo	-	446.800	4.239.400	Pizarras	Galena	Río Campana
9	La Carolina	Mina El Sinapismo	-	447.000	4.239.400	Pizarras y Cuarcitas	Galena	Río Campana
10	La Carolina	Mina La Rosa	BAYPLOM	447.500	4.239.400	Pizarras	Galena	Río Campana
11	La Carolina	Río Campana	Exmialsa	447.800	4.239.200	Pizarras y Cuarcitas	Galena	Río Campana



Universidad de Jaén

4. Materiales y métodos

4. MATERIALES Y MÉTODOS

Los materiales y métodos utilizados en esta tesis vienen marcados por los objetivos que se quieren alcanzar en el trabajo, y que ya han sido aplicados en trabajos previos de la misma índole, implementándose con nuevas técnicas. Los trabajos se centran en tres campos de actuación, prospección geoquímica de suelos y sedimentos, prospección hidrogeoquímica y prospección geofísica en presas mineras.

4.1. Técnicas de prospección geoquímica

4.1.1. Toma de muestras y conservación de muestras de suelos y sedimentos

El muestreo de campo es la etapa previa a los análisis necesarios para la determinación del contenido en metal(oid)es y su caracterización físico – química, debiéndose siempre garantizar un correcto desarrollo para obtener datos analíticos de calidad. La estrategia de muestreo adoptada debe ser representativa de la realidad geoquímica que se quiere analizar, por lo que ha de estar bien diseñada en base a la observación obtenida en visitas previas de campo y al análisis en el gabinete de la zona de trabajo.

El tipo de muestreo realizado tanto para los suelos y sedimentos como para las aguas a lo largo de los cauces estudiados se plantea de forma sistemática procurando mantener una distancia entre muestras constante a fin de obtener una red o alineación homogénea, siempre que el acceso al punto de toma de muestra previamente seleccionado sea posible. Bajo esta premisa de partida se identifican los puntos de interés, tales como: recogida de muestras antes y después (aguas arriba y abajo) de las confluencias de afluentes con el cauce principal, toma de muestras en zonas de especial interés, que en nuestro caso están fundamentalmente marcadas por la presencia de antiguas instalaciones mineras y escombreras y zonas de deposición de sedimentos (meandros, barras, pozas, etc). Por todo esto, el número final de muestras tomadas vendrá definido por estos condicionantes en la estrategia de trabajo.

En este trabajo, se contempla la toma de muestras en dos ambientes de depósito de sedimentos a lo largo del cauce, la llanura de inundación y el lecho vivo, por lo que en cada uno de los puntos seleccionados de muestreo se obtendrán dos muestras.

El criterio adoptado en la recogida de las muestras ha sido el de tomar en cada punto 4 submuestras según una cruz griega con un espaciado de 1 m. (Fig. 16a y 16b), de los 20 cm primeros del suelo utilizando un tomamuestras tipo “Edelman” de caras enfrentadas (Fig. 16a). El sedimento recogido se introduce en bolsas de plástico claramente identificadas para su almacenamiento y traslado al laboratorio, obteniéndose un peso aproximado de 1,5 a 2 Kg. En cada punto de muestreo se indica su posicionamiento tanto sobre la ortofoto en papel como con GPS, cumplimentando a su vez una ficha de campo con las observaciones más relevantes.

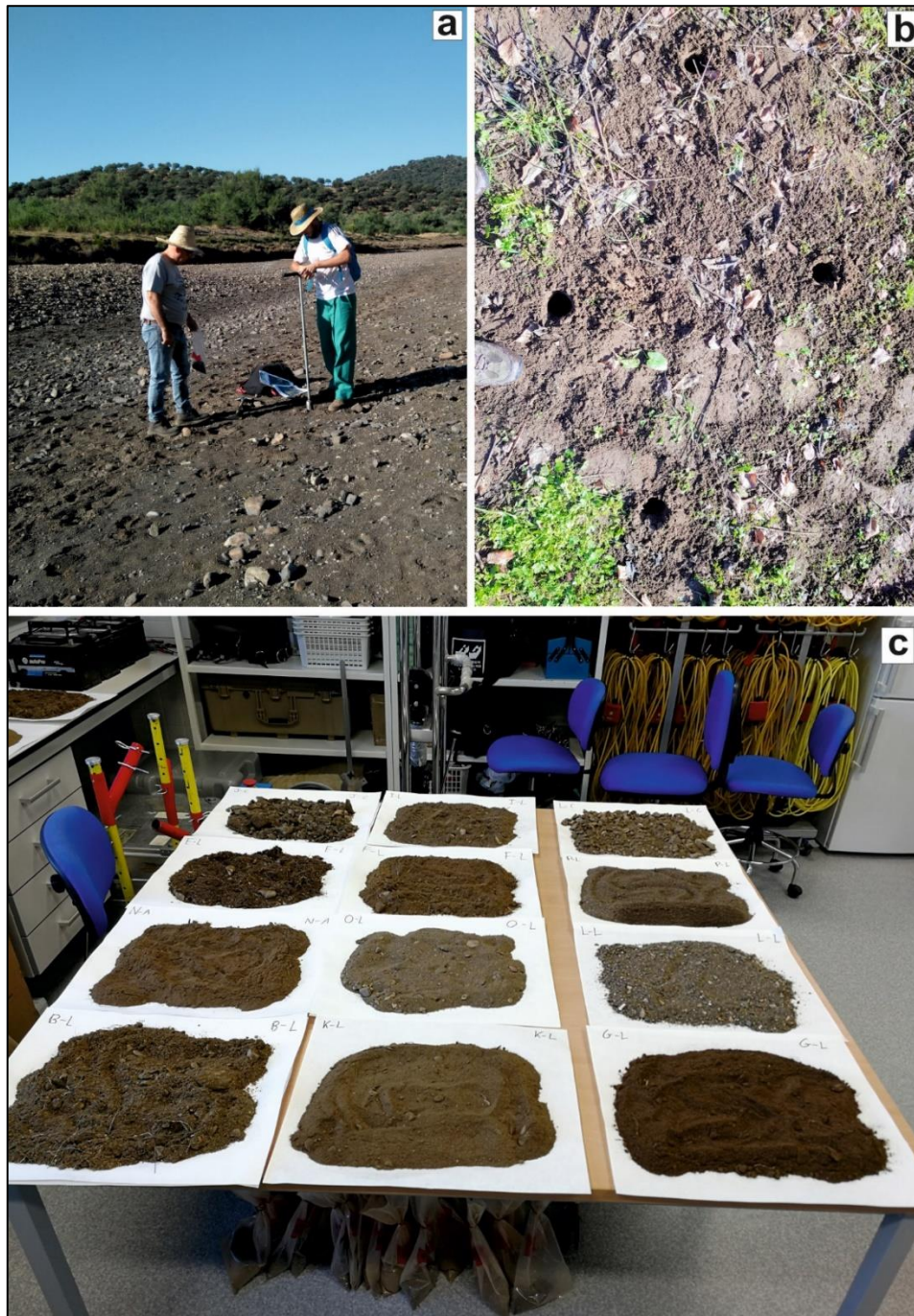


Figura 16: Toma de muestras y secado bajo las normas previas tomadas en gabinete

Cada una de las muestras recogidas en campo han sido mezcladas y secadas por exposición al aire libre sobre papel filtro de laboratorio durante 48 horas (Fig. 16c), realizándose una homogenización y cuarteo, siendo de nuevo almacenadas en bolsas para su posterior tratamiento y clasificación sin sobrepasar el tiempo marcado en la Tabla 2.

Tabla 2: Almacenamiento y tiempo de conservación de suelos (Boulding, 1994)

Composición	Contenedor*	Tiempo máximo
pH	P,V	14 días
Amonio	P,V	28 días
Sulfatos	P,V	28 días
Sulfuros	P,V	28 días
Sulfitos	P,V	48 horas
Nitratos	P,V	48 horas
Nitritos	P,V	48 horas
Aceites y grasas	V	28 días
Carbono orgánico	P,V	28 días
Metales		
Mercurio	P,V	28 días
Otros metales	P,V	6 meses
Cianuros	P,V	28 días

* P = polietileno, V= vidrio

4.1.2. Clasificación granulométrica de las muestras

Tras el secado se realiza un cuarteo para seleccionar dos fracciones, una que será utilizada para realizar la clasificación granulométrica mediante una batería de tamices (Fig. 17a y 17b), y una segunda fracción de la que se eliminarán los tamaños mayores empleando un tamiz de PVC de luz de malla de 2 mm y fondo también de PVC (Fig. 17c). El empleo de tamices de PVC en el tratamiento de la muestra se realiza para no causar contaminación en la muestra que va ser utilizada en el análisis garantizando de esta forma la calidad.

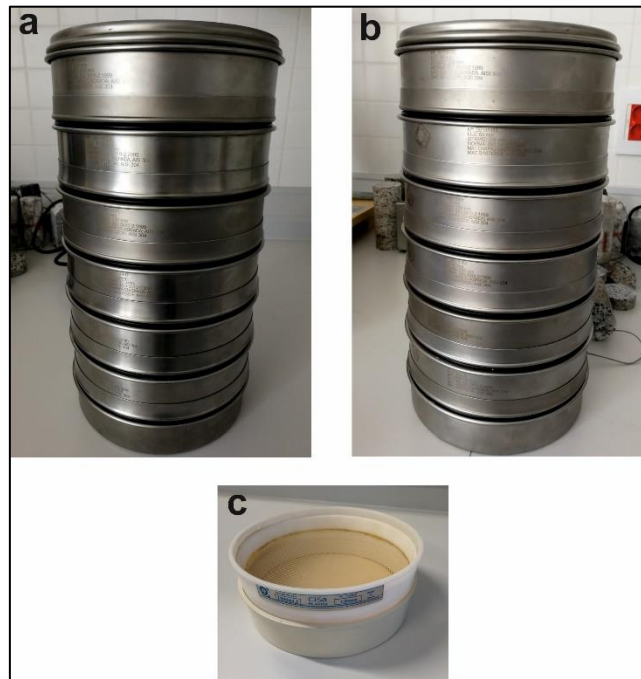


Figura 17: Tamices empleados en la clasificación granulométrica

Para el análisis granulométrico por tamizado se ha realizado bajo lo marcado en la norma UNE 103 101 utilizando la siguiente serie de tamiz:

- Batería 1 (Fig. 17a): 80mm, 63mm, 50mm, 40mm, 25mm, 20mm
- Batería 2 (fig. 17b): 12,5mm, 11,2mm, 10mm, 6,3mm, 5mm y 2mm

4.1.3. Molido de las muestras

Para la molienda de las muestras separadas con el tamiz de PVC, se ha utilizado un molino de bolas de la marca Retsch modelo PM 100 (Fig. 18) que dispone de 5 bolas de ágata en el interior de la cámara de molturación. Para el ensayo se toman 15 gr. de la fracción de muestra con un tamaño < 2 mm.

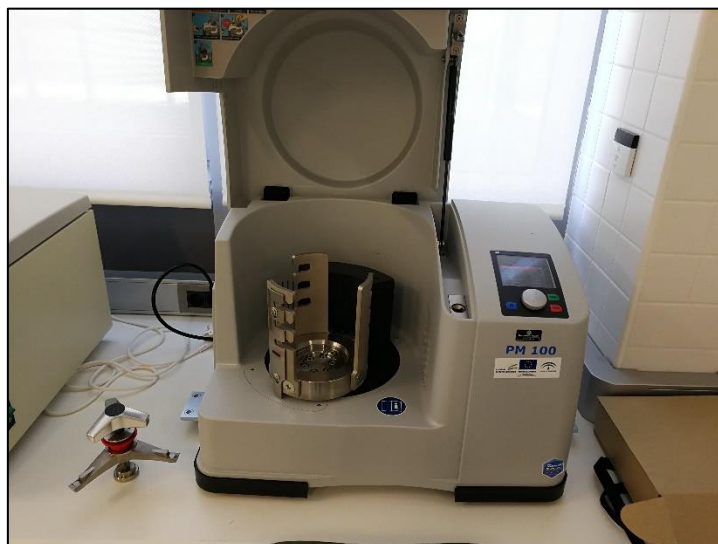


Figura 18: Molino de bolas utilizado para la molienda

La configuración de los parámetros adoptada para obtener tamaños de partícula inferiores a $50\ \mu\text{m}$, ha sido de 15 min. de trabajo con una velocidad angular 300 rpm realizando un giro invertido a los 5 min.

4.1.4. Caracterización físico-química de los sedimentos

Es fundamental conocer las características físico – químicas para determinar las propiedades de un suelo, ya que son estos parámetros lo que controlan la fijación o movilización de especies químicas. Entre los más importantes destacan el pH, la conductividad eléctrica, la materia orgánica y la granulometría de las partículas (con especial interés la fracción arcillosa). Los ensayos se han realizado tanto en las muestras de sedimentos recolectadas en el lecho vivo como en la llanura de inundación de los cauces analizados. Indicar que el tamaño de partículas empleado para estos análisis es el obtenido en el fondo del tamiz de luz de malla de 2 mm, es decir, tamaño de partícula $< 2\ \text{mm}$, a excepción del análisis de contenido en materia orgánica que requiere una muestra molida.

4.1.4.1. Determinación de la acidez

El valor de pH o grado de acidez de una muestra de suelo viene indicado por la medida del potencial eléctrico que se crea en la membrana de vidrio de un electrodo, en función de la actividad de los iones hidrógeno a ambos lados de la membrana. Este análisis se ha realizado como marca la norma UNE-ISO 10390:2012 “Calidad del suelo. Determinación del pH”. Para

ello se ha utilizado un equipo multiparamétrico de la marca Hanna modelo 991301 (Fig. 19c) que además mide la temperatura. Antes de realizar las medidas se procede a hacer la calibración del medidor de pH portátil, empleando soluciones de pH 10, 7 y 4 (Fig. 19b), cada cuatro muestras el equipo ha sido equilibrado.

El método consiste en pesar aproximadamente 20 g de suelo en la báscula que se introducen en un vaso de precipitado. Se añaden 20 ml de agua destilada agitándose la suspensión con la varilla en intervalos regulares durante una hora (Fig. 19a). Pasado ese tiempo, antes de medir el pH se agita enérgicamente la suspensión. Al inicio del análisis se siguió el mismo procedimiento pero cambiando el agua destilada por 20 ml de disolución de KCl al 0,1 N (preparada esta disolución previamente).

Se utilizó tanto agua destilada como KCl 0,1 N para comprobar la variación del valor de pH por ambos métodos. Para ello se hizo la comprobación sobre una misma muestra realizando hasta cinco repeticiones. Se concluye que utilizando agua destilada en una proporción 1:1 la reproducibilidad de la medida es pequeña, pero el valor de pH varía muy poco al del suelo en forma natural. En cambio, si se utiliza KCl al 0,1N la reproducibilidad es mayor, pero se han obtenido valores de pH inferiores. Por lo tanto, para determinar el valor de pH de las muestras se empleó agua destilada en una proporción 1:1, por dar resultados similares a los que tienen la muestras en su estado natural.



Figura 19: Procedimiento para determinar el pH en suelos

4.1.4.2. Determinación de la conductividad eléctrica

Este análisis se ha realizado en base a UNE 77308:2001 “Calidad del suelo. Determinación de la conductividad eléctrica específica”. Para ello, la extracción se hace en proporción de suelo-agua 1:2. Se pesan aproximadamente 50 g de suelo seco, se introducen en el matraz Erlenmeyer y se añaden 100 ml de agua destilada. La suspensión se agita a intervalos regulares de tiempo durante una hora, mediante movimientos circulares del matraz. A continuación, la suspensión se filtra al matraz empleando para ello un embudo de porcelana o cristal y papel de filtro (Fig. 20a).

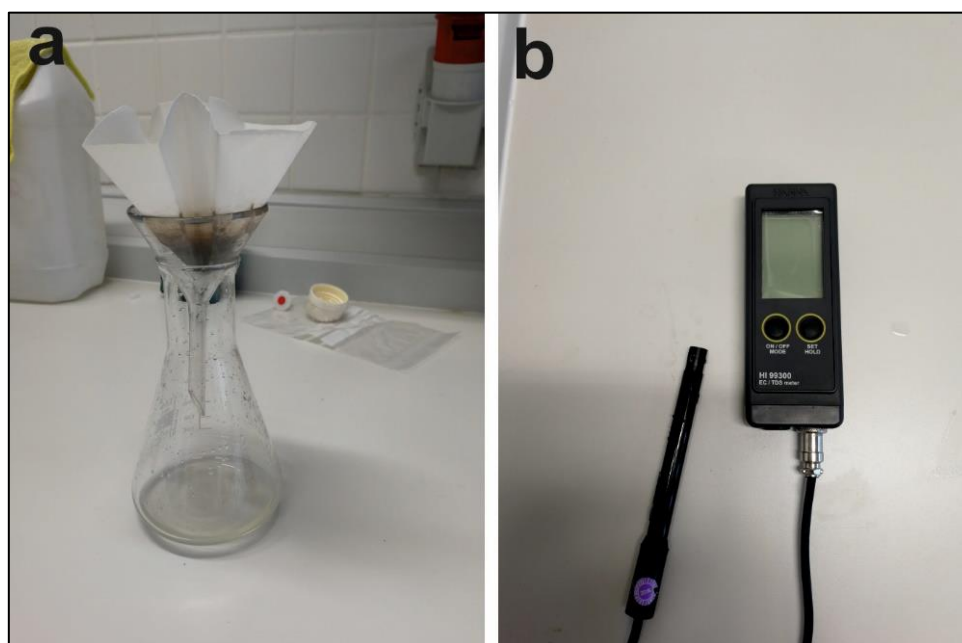


Figura 20: Procedimiento para determinar la conductividad eléctrica en suelos

Para la medida se ha utilizado el conductivímetro portátil de la marca Hanna modelo 99300 (fig. 20b), que mide la resistencia eléctrica que ejerce el volumen de una disolución encerrado entre los dos electrodos, sin necesitar ningún tipo de calibración.

4.1.4.3. Contenido de materia orgánica en suelos

El contenido de carbono orgánico del suelo es función de la disponibilidad de oxígeno, de la temperatura, de la actividad microbiológica e incluso de la textura del suelo. Por otro lado, la materia orgánica total de un suelo es una mezcla más o menos compleja y en proporciones

variables de compuestos orgánicos, siendo de gran interés dada su capacidad de retener metal(oid)es.

La cantidad total de materia orgánica en el suelo se obtiene determinando previamente el contenido de C orgánico del mismo (C.O.) y multiplicando dicho contenido por 1.724 (factor de conversión para pasar de carbono orgánico a materia orgánica), el cual se basa en la hipótesis de que la materia orgánica del suelo tiene estadísticamente un 58 % de carbono orgánico. La determinación del carbono orgánico en el suelo se realiza fundamentalmente por dos métodos:

- Método de combustión seca: consiste en calentar el suelo en corriente de oxígeno hasta que todo el carbono orgánico se oxida, recogiendo y midiendo todo el CO₂ desprendido.
- Método de Armé, modificación del método de Walkley - Black (que es el empleado). Consiste en oxidar la materia orgánica del suelo con dicromato potásico y evaluar la cantidad de dicromato no reducido (exceso de dicromato potásico) mediante sal de Mohr (sulfato ferroso-amónico).

En el ensayo se emplean un gran número de reactivos que debemos de preparar previamente. En primer lugar, se prepara el dicromato potásico 1N, donde se disuelve el Cr₂O₇K₂ en polvo (que ha sido previamente secado) con 500 ml de agua destilada, que después es enrasado hasta 1 L. en un matraz aforado. Como reactivo también será empleado el ácido sulfúrico al 95%, necesario para la preparación de la solución de difenilamina y de sal de Mohr. Para el caso de la difenilamina, se pesa 2,5g del producto y se disuelve en 20 ml de agua destilada y 100ml de ácido sulfúrico. Para preparar la solución de sal de Mohr, se emplean 196,10 gr. de esta sal que es disuelta en 800 ml de agua destilada y 20 ml de ácido sulfúrico. También el ácido fosfórico será un reactivo a emplear, con la función de hacer de catalizador.

Para el procedimiento analítico se empleará la fracción de muestra molida obtenida en el molino de bolas con tamaño inferior a 0,5 mm utilizando entre 0,15 - 0,2 gr. (Fig. 21a).

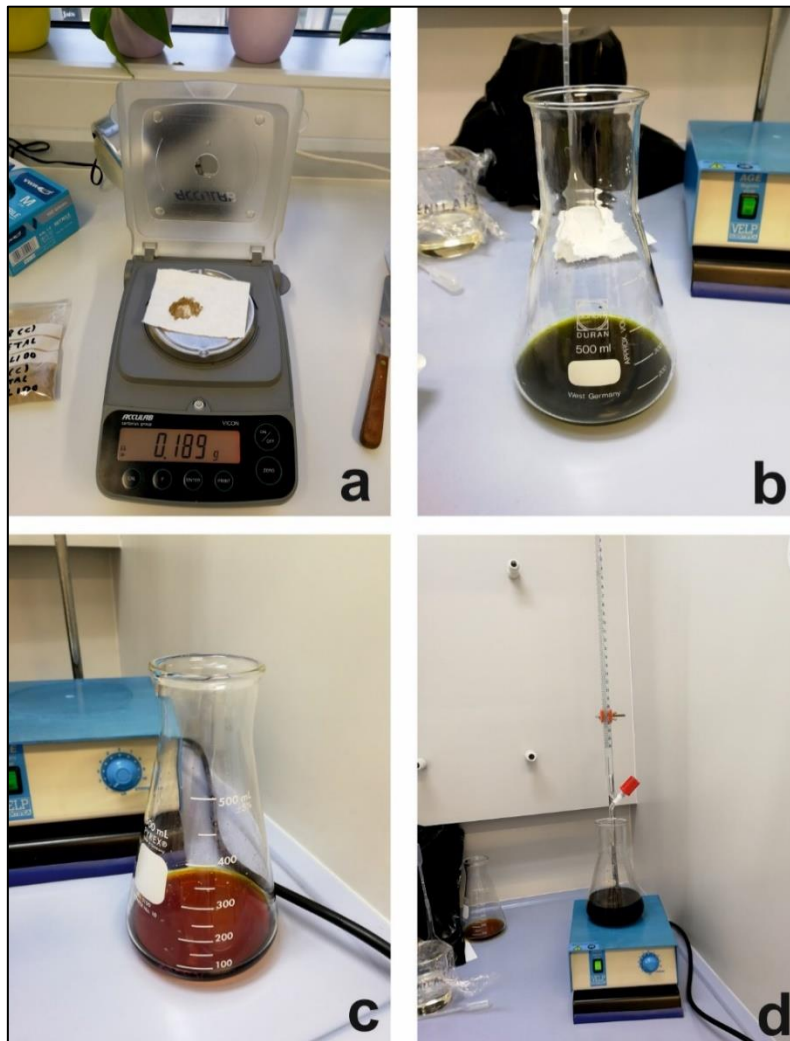


Figura 21: Procedimiento para determinar el contenido de materia orgánica en el suelo

La muestra se lleva a un matraz Erlenmeyer de 500 ml donde se añade 10 ml de la disolución de dicromato potásico, se realiza giros rotacionales y después se añade 20 ml de ácido sulfúrico, agitándose. Si en este instante la solución toma un color verde como el que se aprecia en la Fig. 21b, indica que todo el dicromato se ha oxidado por consecuencia de la gran cantidad de materia orgánica que hay en la muestra. Para ello, se añade de nuevo otros 10 ml de dicromato potásico y otros 20 ml de ácido sulfúrico (al valorar esta muestra con la sal de Mohr, hay que dividir por 2 los mililitros gastados). Si aun así la solución se sigue poniendo verde, se debe comenzar el proceso desde el principio, pero pesando menos cantidad de muestra.

Lo normal es que la solución tome el color naranja-marrón como se observa en la Fig. 21c, que indica que no todo el dicromato potásico ha oxidado. Luego el siguiente paso es añadir 200 ml de agua destilada, en este momento la reacción desprende calor y, por lo tanto, hay que

dejar enfriar a temperatura ambiente. Una vez fría, se añade 10 ml de ácido fosfórico y 2 o 3 gotas de difenilamina la cual le da un color negro a la solución, se deja enfriar a temperatura ambiente de nuevo al ser una reacción exotérmica.

La cantidad de dicromato potásico no reducido se estima a través de la sal de Mohr la cual se va añadiendo a la solución mediante una bureta graduada (Fig. 21d), la solución durante este tiempo se mantiene en agitación magnética. Se deja de añadir sal de Mohr hasta en el momento que surge el cambio al color verde, cambio que se presenta de forma brusca.

Luego se realiza el mismo procedimiento sin añadir la muestra con el fin de obtener un blanco. Así los miligramos gastados de sal de Mohr en el blanco se le restan a los gastados para cada muestra.

4.1.4.4. Análisis granulométrico por sedimentación

El análisis granulométrico estudia la distribución y proporciones relativas de las partículas del suelo individualizadas atendiendo a su tamaño. La distinta proporción de arena, limo y arcilla (partículas minerales con tamaños $< 2 \text{ mm}$ = "tierra fina") define la textura de cada horizonte de un suelo.

Para separar las distintas fracciones granulométricas: fracción gruesa, arena, limo y arcilla, se establecen límites un tanto arbitrarios que dependen de los objetivos. Los valores numéricos más comunes son los propuestos por Atterberg, adoptados por la International Society of Soil Science (F.A.O.) y el Departamento de Agricultura de los Estados Unidos (USDA).

Los elementos con mayor influencia en las propiedades del suelo son los incluidos en la fracción "tierra fina". El contenido de arena, limo y arcilla de un suelo se refiere con el término textura, que se define como la relación entre los contenidos en peso o volumen (en %) de las diferentes fracciones granulométricas de tamaño igual o menor de 2 mm del suelo.

Las fracciones con tamaño $< 2 \text{ mm}$ se separan por su velocidad de sedimentación en agua, la cual está regida por la ecuación de la Ley de Stokes, empleando en este ensayo el método densimétrico de Bouyoucos. Consiste en medir la densidad de una suspensión de suelo en agua para distintos tiempos y relacionar dicha medida con la cantidad de partículas

depositadas o con las que quedan en suspensión. Además de destruir los agregados del suelo se debe evitar que las partículas en suspensión se adhieran, adquiriendo con ello un mayor tamaño, y por tanto, mayor velocidad de sedimentación. Con tal fin se emplea un agente dispersante, el hexametáfosfato sódico. Conseguida una suspensión estable en un volumen conocido de agua, las partículas de la misma se depositan con una velocidad determinada que depende de su tamaño (Ley de Stokes). Empíricamente se conoce que los tamaños depositados para distintos tiempos son los marcados en la Tabla 3.

Tabla 3: Método de Bouyoucos sedimentación de partículas

1 min	Precipitan partículas > 200 μm	Arena gruesa
3 min	Precipitan partículas > 50 μm	Arena fina
10 min	Precipitan partículas >20 μm	Arena fina
30 min	Precipitan partículas > 5 μm	Limo
90 min	Precipitan partículas > 2 μm	Limo

La densidad del agua disminuye con la precipitación sucesiva de las diferentes fracciones. Esta densidad se mide con un densímetro cuya escala se gradúa de manera que cada división corresponde a un aumento o disminución de 1 g en el peso total del agua contenida en la probeta (1L).

El procedimiento se inicia llenando una probeta de 1 L. con agua destilada y 25 ml de hexametáfosfato sódico midiéndose la densidad con el densímetro, que en nuestro caso hemos utilizado el de la marca Proton que se acoge a la norma ASTM-E 100, debiéndose obtener un valor de 1,0015 kg L⁻¹. Este valor se le restará a la densidad medida en las muestras para cada uno de los tiempos. Respecto a la corrección de la temperatura se desprecia ya que la temperatura en las disoluciones se considera de 24°C.

Una vez realizada esta calibración, el procedimiento continúa para cada muestra pesando 20 gramos de tierra fina < 2mm (Fig. 22a) de la clasificada por tamices, añadiéndose al vaso 500 ml de agua destilada y 25 ml de hexametáfosfato sódico (Fig. 22b) (con la ayuda de una pipeta).

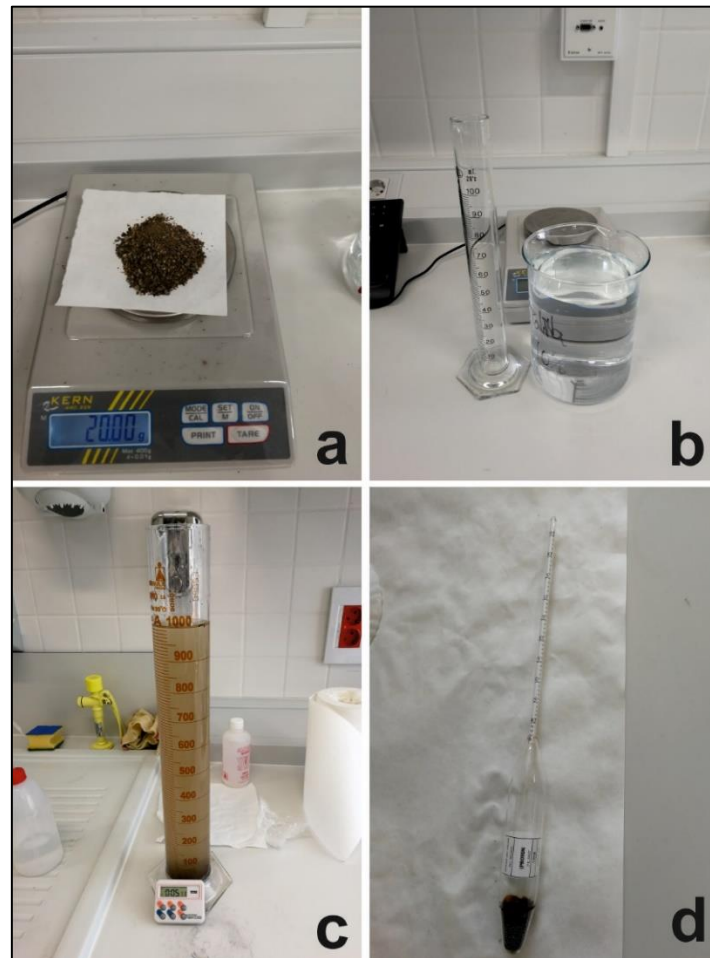


Figura 22: Procedimiento en el análisis granulométrico por sedimentación

El conjunto se agita durante 5 min. con una varilla de vidrio hasta conseguir una buena dispersión, enrasándose la probeta hasta 1 L. donde debe caer toda la tierra adherida a las paredes (Fig. 22c). Sin sobrepasarse 1 L. de volumen, se tapa la boca de la probeta y se agita 6 o 7 veces, de tal forma que toda la muestra quede en suspensión (en este paso debe tenerse cuidado de que la solución no se derrame, podemos ayudarnos sellando con parafina la boca de la probeta).

En el momento en que se coloca la probeta en la mesa se anota la hora (tiempo = 0). A partir de este instante no debe moverse la probeta de lugar o golpear la mesa (inducirían errores en las medidas). El densímetro (Fig. 22d) debe introducirse en la probeta con cuidado sujetando el extremo superior, y se ayuda a pararlo suavemente, debiéndose ser introducido al menos un par de segundos antes de cada medida. Otra recomendación será la de no crear turbulencias en el líquido, por lo que se debe sacar rápidamente pero no con brusquedad. Con el densímetro (Fig. 22d) efectuarnos medidas pasados 1, 3, 10, 30 y 90 min. anotando el número de divisiones que marca en cada momento dicho densímetro.

4.1.5. Determinación de elementos traza en los sedimentos mediante ICP-MS

Para la determinación de la presencia de metales pesados en las muestras de sedimentos recogidas en la llanura de inundación y en el lecho vivo nos hemos basado en metodologías establecidas por la EPA (U. S. EPA, 1994).

En la mayoría de los métodos empleados se requiere la digestión de la muestra, que será diferente en función de los resultados finales que se quieren obtener, pudiéndose optar por digestiones totales o parciales.

En nuestro estudio, se opta por una digestión total, mediante el ataque químico sobre 0,5 gr. de la muestra previamente molida utilizando como reactivos HNO_3 con adición de H_2O_2 que facilita la oxidación completa de la materia orgánica (Xing & Veneman, 1998), mediante microondas (Langston & Spence, 1994).

El empleo en el proceso mediante microondas reduce el tiempo del ataque e incrementamos la recuperación de la extracción, además de otras ventajas como son; la reducción de las pérdidas, el empleo de cantidades inferiores de reactivos y un mayor control de las condiciones experimentales que otros dispositivos de calentamiento tradicionales no ofrecen, lo que permite una mayor reproducibilidad de las experiencias. El equipo empleado es el sistema de reacción acelerada de la marca CEM, modelo mars xpress, con una potencia regulable entre 0 y 1600 vatios a una frecuencia de 2455 MHz. El control de temperatura es por infrarrojo mediante dos sensores situados en la parte inferior de la cavidad interior, que gracias a un sistema de plato giratorio de movimiento continuo permite que la temperatura sea medida en cada vaso, utilizándose la energía de microondas para someter la muestra a un programa de calentamiento controlado. El sistema de agitación de muestras es mediante generación de un campo magnético rotatorio en la parte inferior del equipo. El equipo cuenta con un sistema de extracción para eliminar los posibles gases.

El analito obtenido en la digestión se ha analizado mediante la técnica de espectrometría de plasma acoplado inductivamente con detector de masas (ICP-MS), que se puede emplear prácticamente en todos los elementos y metales pesados y que es sensible a las concentraciones que nos esperamos obtener para cada metal pesado.

Este análisis ha sido realizado por los laboratorios del Centro de Instrumentación Científico-Técnica de la Universidad de Jaén, en un espectrómetro de masas con fuente de ionización por antorcha de plasma y filtro de iones por cuádrupolo de la marca AGILENT modelo 7900, que permite el análisis químico cualitativo y cuantitativo de la mayoría de elementos de la tabla periódica en un amplio rango de concentraciones, desde ppt hasta cientos de ppm.

4.2. Técnicas de prospección hidrogeoquímicas

4.2.1. Medidas in situ

En todos los puntos de muestreo de aguas han sido tomadas medidas in situ del pH, temperatura, conductividad eléctrica, potencial redox y oxígeno disuelto (Fig. 23), mediante equipo portátil que antes de ir al campo han sido calibrados y testados como indica el fabricante.



Figura 23: Medidas in situ en los puntos de muestreo de aguas

El equipo empleado para medir in situ el oxígeno disuelto y el potencial de oxidación es un multiparamétrico de la marca WTW modelo Multi 3510 IDS donde para cada parámetro se ha empleado la sonda correspondiente.

Además, en cada punto de muestreo también ha sido medido el caudal del agua que circula por el cauce del río, aunque en algunos puntos de la campaña realizada en estiaje no pudo ser posible la medición. El equipo empleado ha sido un molinete de la marca Flow Probe modelo FP1001.

El protocolo de muestreo de aguas requiere la toma de tres partes alícuotas, dos para determinación de constituyentes mayoritarios y una para determinación de metal(oid)es disueltos, que son almacenados en botes de polietileno estandarizados, con un volumen de 250 ml y 10 ml, respectivamente. En el caso de esta última, el agua se filtra en campo a 0,45 μm y la submuestra ha de acidificarse con nítrico ultrapuro hasta pH inferior a 2, con objeto de evitar la precipitación de los metales. Todas las muestras tienen que mantenerse refrigeradas hasta su llegada a laboratorio.

4.2.2. Análisis en laboratorio de constituyentes mayoritarios y concentración de metal(oid)es

Análisis de alcalinidad: se define en forma operacional como “la capacidad para neutralizar ácidos” o como “la cantidad de ácido por litro que se requiere para disminuir el pH a un valor aproximado de 4.3”. Como la mayor parte de las aguas naturales presentan valores de pH entre 6 y 9, la alcalinidad se equipará a la concentración de bicarbonato H_2CO_3 .

Para su medida se emplea un método volumétrico utilizando el principio de neutralización, empleando un ácido fuerte, en este caso HCl, que aporta los protones necesarios para la titulación. Este proceso se ha realizado mediante un titulador compacto de la marca Metrohm modelo 848 titrino plus (Fig. 24a)

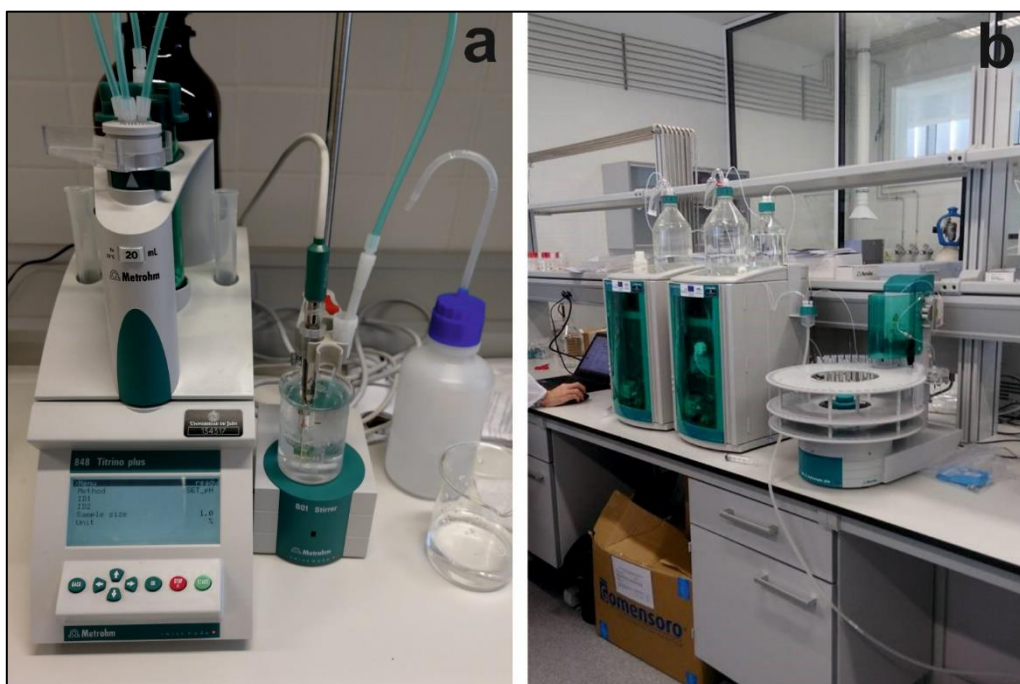


Figura 24: Equipos empleados para el análisis de aguas de los ríos

En el caso de la evaluación de constituyentes mayoritarios, tanto aniones como cationes, se realiza mediante una cromatografía iónica empleando resinas de intercambio iónico. La muestra pasa por las columnas del equipo donde los iones son separados por la retención que sufren al interaccionar con la fase fija de dichas columnas, el detector, bien sea un conductivímetro o un amperímetro, midiéndose la señal obtenida en relación con el tiempo de retención. El resultado se expresa mediante cromatogramas de carácter cualitativo según la posición de los máximos, mientras que el carácter cuantitativo es el resultado del área que presentan los distintos máximos.

Las muestras antes de posicionarlas en el equipo de cromatografía iónica son filtradas a $0,45\ \mu\text{m}$ y diluidas las que tienen una conductividad por encima de $800\ \mu\text{S cm}^{-1}$, empleando como reactivos ácido nítrico / ácido dipicolínico para los cationes y sodio carbonato /sodio bicarbonato para los aniones.

Los equipos empleados de la marca Metrohm y modelo 930 Compact IC Flex Oven/SeS/PP y 930 Compact IC Flex Oven/Deg para la determinación de aniones y cationes, respectivamente (fig. 24b).

Para el análisis del contenido en metal(oid)es disueltos en las aguas de los ríos y el embalse se ha llevado a cabo en los laboratorios de Instrumentación Científico-Técnica de la

Universidad de Jaén mediante la técnica de espectrómetro de masas con fuente de ionización (ICP-MS) por antorcha de plasma y filtro de iones por cuadrupolo de la marca AGILENT modelo 7900, siendo una técnica válida porque el límite de detección es lo suficientemente bajo como para identificar concentraciones inferiores al $\mu\text{g L}^{-1}$ y con un error instrumental de $\pm 0.5\%$.

4.3. Evaluación del contenido en metal(oid)es en los sedimentos

Para identificar aquellos metaloides que aparecen con un gran enriquecimiento en los sedimentos analizados se requieren valores del fondo geoquímico que sirvan como nivel de referencia. En este trabajo se han utilizado los “valores Clarke para la corteza y para las rocas ígneas ácidas” (Mason, 1966; Rösler & Lange, 1972; Sponza & Karaoğlu, 2002) para el cálculo de diferentes factores e índices medioambientales.

El Factor de enriquecimiento (EF) evalúa la influencia antropogénica de los metales pesados en el sedimento mediante la siguiente fórmula (Selvaraj et al., 2004):

$$EF = \frac{(C_M/C_P)_{muestra}}{(C_M/C_P)_{valor\ de\ fondo}} \quad (1)$$

Donde $(C_M/C_P)_{muestra}$ es la relación de concentración de metales pesados (C_M) y la del fósforo (C_P) en la muestra de sedimento y $(C_M/C_P)_{valor\ de\ fondo}$ es la relación referida a los valores de fondo. Un valor de EF cercano a 1 sugiere procesos de meteorización natural, $EF > 1.5$ se considera indicativo de influencia humana y EF de 1.5 - 3, 3 - 5, 5 - 10 y >10 se considera evidencia de alteración menor, moderada, severa y muy severa, respectivamente (Birch & Olmos, 2008; Zhang & Liu, 2002).

El Índice de geoacumulación (I_{geo}) caracteriza el nivel de contaminación en el sedimento mediante la siguiente relación:

$$I_{geo} = \text{Log}_2 \left[\frac{C_n}{1.5 B_n} \right] \quad (2)$$

Donde C_n es la concentración media del metal en el sedimento y B_n son los valores promedio para elementos traza de las “rocas ácidas ígneas” (Sponza & Karaoğlu, 2002). El factor 1,5 se introduce para minimizar las posibles variaciones en los valores de fondo que

pueden atribuirse a los efectos litogénéticos. Se establecen siete niveles de I_{geo} : no contaminado (< 0), no contaminado a moderadamente contaminado (0 - 1), moderadamente contaminado (1 - 2), moderadamente a fuertemente contaminado (2 - 3), muy contaminado (> 3), fuertemente a extremadamente contaminado (3 - 4) y extremadamente contaminado (> 4) (Yu et al., 2011).

Otro de los índices analizados en este trabajo es el de **potencial de riesgo ecológico** (E_r^i y **RI**), que estima el riesgo ecológico potencial de cada metal (E_r^i) y para el conjunto de metales/metaloides (RI) en el sedimento:

$$E_r^i = T_r^i \times \frac{C^i}{C_n^i} \quad (3)$$

$$RI = \sum_{i=1}^n E_r^i \quad (4)$$

Donde T_r^i es el factor tóxico de un metal/metaloides (Hakanson, 1980; Huang et al., 2019), C^i es la concentración media del metal i en las muestras de sedimentos y C_n^i es el valor de fondo del metal pesado i (Sponza & Karaoğlu, 2002).

Los valores de E_r^i se agrupan en las siguientes clases: riesgo muy alto ($E_r^i > 320$), riesgo alto ($160 \leq E_r^i \leq 320$), riesgo considerable ($80 \leq E_r^i < 160$), riesgo moderado ($40 \leq E_r^i < 80$), y bajo riesgo ($E_r^i < 40$).

RI se define como la suma de E_r^i y sus valores llevan a la clasificación de riesgo ecológico muy alto ($RI > 600$), riesgo ecológico considerable ($300 \leq RI \leq 600$), riesgo ecológico moderado ($150 \leq RI < 300$) y bajo riesgo ecológico ($RI < 150$) (Huang et al., 2019).

Por último, se ha considerado el **Índice de carga de contaminación (PLI)** y **factor de contaminación (CF)**, PLI se define como la raíz n -ésima de las multiplicaciones del factor de contaminación de los metaloides (CF). Un valor PLI de (0) indica nula carga de contaminantes, un valor de (1) indica la presencia de solo un nivel basal de contaminantes y valores (> 1) indicarían un deterioro progresivo de la calidad del lugar (Tomlinson et al., 1980).

$$PLI = (CF_1 \times CF_2 \times CF_3 \times \dots \times CF_n)^{1/n} \quad (5)$$

Donde CF es la relación entre la concentración medida y la abundancia natural de un metal, $CF_{\text{metal}} = C_{\text{metal}} / C_{\text{valor de fondo}}$. Se definen cuatro grados para definir la contaminación de un metal: bajo grado ($CF < 1$), grado moderado ($1 \leq CF < 3$), grado considerable ($3 \leq CF < 6$) y grado muy alto ($CF \geq 6$) (Loska et al., 1997; Turekian & Wedepohl, 1961).

4.4. Análisis estadístico

Se han empleado las técnicas estadísticas univariante y multivariante con el fin de conocer la interrelación y variabilidad de cada uno de los metal(oid)es y determinar la presencia de anomalías. El procesamiento de los datos se ha realizado mediante el software SPSS 22 desarrollado por IBM.

Se ha calculado la media, mediana, rango, desviación estándar, varianza, asimetría y kurtosis, generando los histogramas, gráficos de normalidad y diagramas de cajas y bigotes (Filzmoser et al., 2009; Sainz et al., 2003).

En la estadística multivariante se realiza un análisis de componentes principales, en el caso de los sedimentos y las aguas de los ríos analizados, y de verosimilitud para la roza en la balsa de finos de Federico. El objetivo es transformar un conjunto de variables originales en un nuevo conjunto de variables, denominadas factores, que se caracterizan por estar correlacionados entre sí. El primer factor o componente explica la varianza de mayor tamaño del conjunto de datos, el segundo factor o componente explicaría la segunda varianza más grande del conjunto de datos, y así sucesivamente el resto de factores (Einax et al., 1998; Lee et al., 2006). Para su interpretación se recurre a la rotación de los componentes (ejes), siendo la más utilizada en geoquímica la VARIMAX con normalización Kaiser, que es adecuada cuando el número de componentes es reducido. Esta técnica se ha empleado en distintos escenarios ambientales (Anju & Banerjee, 2012; Astel et al., 2007; Lu et al., 2010; Tahri et al., 2005), así como para diferenciar entre los componente natural y antrópica del suelo (Facchinelli et al., 2001; Liénard et al., 2014; Martínez et al., 2008; Ratha & Sahu, 1993). La técnica de estadística multivariante Cluster se ha utilizado en la roza de la presa de finos de Federico para analizar cómo se agrupan los elementos, utilizando el método de agrupación Ward con intervalo Cheychev y distancia euclídea al cuadrado para medir la divergencia (Han et al., 2006).

Se ha utilizado la geoestadística mediante kriging ordinario de modelo semivariograma esférico. Para predecir los contenidos de Pb, As y el índice de carga de contaminación (PLI) a lo largo de todo el cauce de los ríos muestreados. Esta herramienta proporciona la mejor predicción espacial en ubicaciones no muestreadas (Goovaerts, 2001). La información ha sido procesada con el software arcGIS 10.6 desarrollado por Esri para de elaborar los mapas de distribución.

4.5. Prospección geofísica. Métodos eléctricos

La geofísica es la ciencia que estudia la física de la Tierra, basada en la medida de propiedades tales como la gravedad, el magnetismo, la conductividad eléctrica, el electromagnetismo o la velocidad de propagación de ondas mecánicas en el subsuelo. La aplicación de esta disciplina nos ayuda a estudiar las estructuras geológicas, presencia de yacimientos minerales, presencia de agua, etc... en el subsuelo. Dado que los diferentes materiales se caracterizan por tener distintas propiedades, emplearemos un método geofísico u otro en función de las mismas (Telford et al., 1990).

4.5.1. Tomografía de resistividad eléctrica (ERT)

Se trata de un método de prospección eléctrica multielectródica en la que se instalan todos los electrodos a lo largo del perfil. Mediante el software adecuado se seleccionan automáticamente los electrodos para obtener la información en cada estación a diferentes profundidades, permitiendo generar modelos 2-D y 3-D de gran resolución usando técnicas numéricas (elementos finitos) (Loke, 2002).

Es un método de resistividades, en la que se inyecta en el terreno una determinada corriente eléctrica a través de dos electrodos (AB) midiéndose el potencial resultante entre otro par de electrodos (MN). Conocida la intensidad de corriente y la diferencia de potencial medida, y en función de una constante geométrica (K) se estima la resistividad aparente para los diferentes materiales presentes en el subsuelo (Loke, 2002).

Debido a que el terreno no es ni homogéneo ni isótropo, sino que está conformado por una serie capas o materiales de diferente naturaleza, la resistividad medida es aparente, ya que la electricidad es transmitida a través de diferentes capas al igual que el potencial generado.

Únicamente podríamos hablar de que esta resistividad medida puede considerarse como la real cuando se trate de terrenos homogéneos o la profundidad alcanzada sea muy pequeña.

Entre todos los dispositivos de medida existentes, hemos seleccionado una configuración mixta entre la de Wenner y Schlumberger, llamada Wenner-Schlumberger (Fig. 25). Se trata de una configuración donde la distancia interelectrónica “a” se mantiene constante con respecto a los electrodos de potencial (MN), aumentándose progresivamente la distancia del par de corriente (AB) por múltiplos de un valor “n”. Este dispositivo presenta un buen comportamiento ante estructuras horizontales y verticales, por lo que resulta de interés en áreas donde ambos tipos de estructuras geológicas son esperadas (Dahlin & Zhou, 2004).

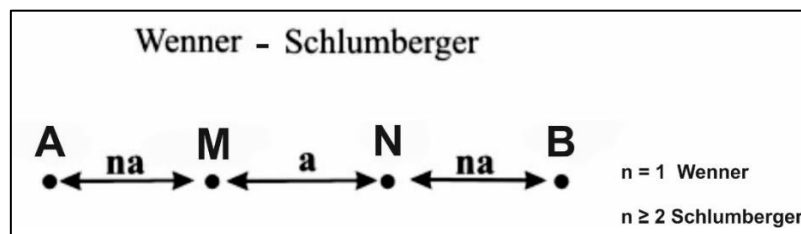


Figura 25: Dispositivo Wenner – Schlumberger

La separación entre los electrodos y su número a lo largo del perfil viene condicionada por el grado de resolución y profundidad que se pretendan alcanzar. De tal modo que, a menor separación de electrodos mayor resolución y viceversa, a mayor separación de los mismos, se alcanza mayor profundidad de investigación, aunque con menor resolución (al haber mayor separación entre electrodos, los valores de resistividad de la pseudosección estarán más distantes) (Loke & Dahlin, 2002). No obstante, la profundidad alcanzada depende también del tipo de dispositivo que se utilice, alcanzando de forma general una profundidad de investigación de entorno 1/5 de la longitud total del perfil de tomografía.

La sensibilidad es otro factor que influye en la profundidad de investigación, definiéndose como la mínima medida de la magnitud que puede ser detectada por el instrumento. En la tomografía eléctrica a menor distancia entre los electrodos tendremos mayor sensibilidad (Edwards & Hillel, 1977).

4.5.2. Polarización inducida (PI)

La técnica de polarización inducida consiste en cargar eléctricamente el terreno para detectar aquellos materiales que mantienen durante un tiempo la corriente. Para ello se inyecta al terreno una corriente continua y se registra el decrecimiento de la tensión entre los electrodos de potencial después de haber cortado la corriente. Al registrar la curva de descenso durante un cierto lapso de tiempo, se define la cargabilidad (Mv/m), como el cociente entre el área delimitada por la curva entre dos límites de tiempo con respecto al potencial normal V_0 (Zhdanov, 2018).

En el caso de que se trate de materiales no excitables (no polarizables) el potencial medido variaría en el tiempo con la misma forma de onda que la corriente eléctrica emitida, sin ningún retraso en el aumento o caída de potencial. Por lo contrario, en materiales polarizables, el potencial medido aumentará y decaerá con retraso (Summer, 1976).

El fenómeno de polarización inducida se suele explicar de dos formas, como polarización de membrana generada por la impedancia de poro entre dos medios que es bloqueado por la difusión de una capa lo suficientemente gruesa. La otra forma sería la polarización de electrodos, fenómeno que ocurre cuando el espacio poroso está bloqueado por partículas metálicas (Summer, 1976).

El flujo de iones se produce en dirección opuesta al electrodo que presenta carga del mismo signo. Formado este flujo de iones, se inducen barreras polarizadas con cargas de signo opuesto debido a la tortuosidad del medio acuoso debido al estrechamiento del canal poroso, bloqueo por partículas metálicas y bloqueo por acumulación de iones en torno a un núcleo de la roca de caja cargado eléctricamente. De este modo la polarización inducida se caracteriza por transporte de cargas en un tiempo finito y la acumulación de estas, entorno a una barrera física (Zhdanov, 2018).

Los materiales que resultan más cargados son los minerales sulfurados (masivos y diseminados), los materiales ricos en arcilla y el grafito. Sin embargo, la capacidad de carga de los materiales puede tener un amplio rango debido a que la capacidad de carga depende de muchos factores, incluidos el tipo de mineral, el tamaño del grano, la relación entre el área de la superficie interna y el volumen, las propiedades de los electrolitos en el espacio poroso y la

física de la interacción entre las superficies y los fluidos (Zhdanov, 2018). En el distrito minero de Linares – La Carolina el estudio de la cargabilidad ha sido empleado para localizar estructuras filonianas con enriquecimiento metálico (Martínez et al., 2019).

Al igual que en la tomografía eléctrica, se disponen todos los electrodos que conforman el perfil y el software se encargaría automáticamente de ir seleccionando los electrodos necesarios para obtener la información necesaria a diferentes profundidades a lo largo del perfil, obteniendo un modelo 2-D y 3-D con una gran resolución (Loke, 2002).

Existen cuatro técnicas para observar la capacidad de carga: dos que utilizan una corriente de carga que se desconecta bruscamente para que se pueda observar la descarga en el dominio del tiempo, y dos en las que se observa la naturaleza dispersiva (o efecto en función de la frecuencia) del fenómeno en el dominio de la frecuencia (Binley & Kemna, 2005).

En el presente trabajo se emplea la forma en el dominio del tiempo que es la más empleada y que considera el área normalizada bajo la curva de tensión medida. Puede representarse mediante la siguiente Ecuación (6), utilizando los parámetros especificados en la Fig. 26.

$$Ma = \frac{1}{(t_2 - t_1)} \frac{1}{V_p} \int V(t) dt \quad (6)$$

La cargabilidad, $M(1)$, es esencialmente el área debajo de la curva de tensión medida, normalizada por el voltaje de la fuente (Fig. 26).

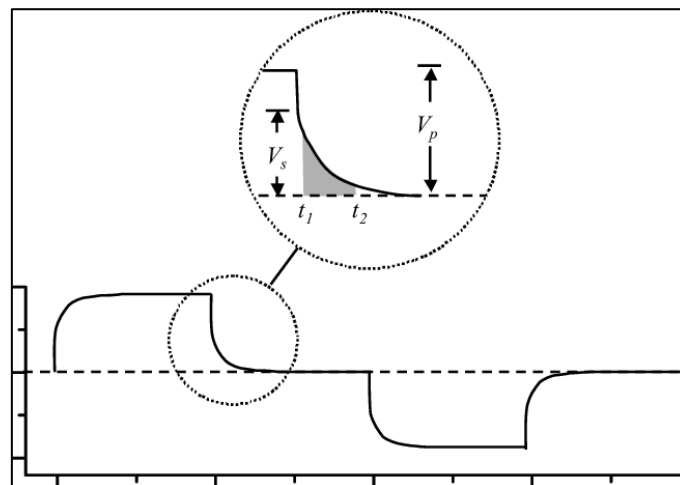


Figura 26: Medición de la polarización inducida en el dominio del tiempo (Binley & Kemna, 2005)

4.5.3. Equipo de trabajo tanto para ERT y IP

El equipo de trabajo empleado es de la marca DMT y modelo RESECS (Fig. 27a), bajo el software facilitado por DMT “Resest” en entorno Windows.

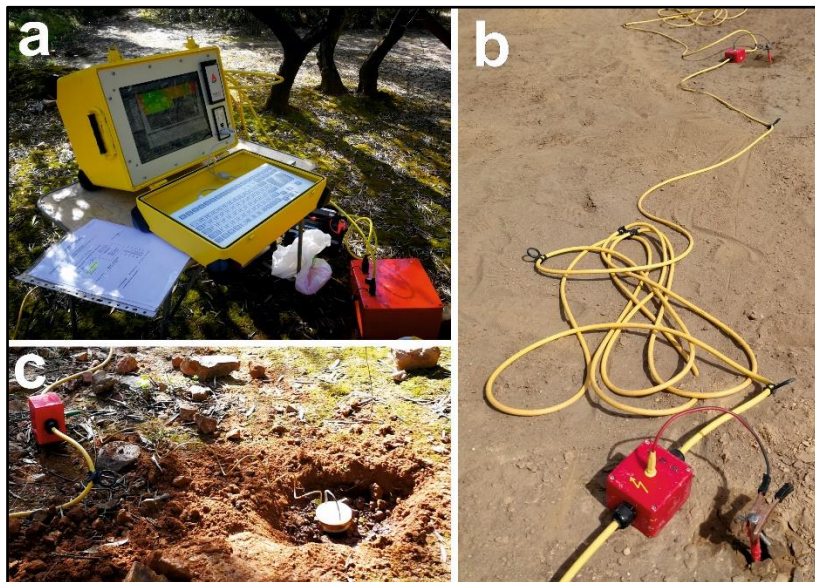


Figura 27: Equipo empleado para toma de medidas de resistividad eléctrica y polarización inducida en la Fig. 27a, mediante electrodos de acero Fig. 27b y electrodos no polarizables Fig. 27c

Para la medida de la resistividad aparente se ha empleado electrodos de acero (Fig. 27b) y para la polarización inducida se emplean electrodos no polarizables (Fig. 27c), que permiten recoger tanto la resistividad del terreno como la polarización inducida. A través de ellos se transmite la corriente al terreno y se mide el potencial causado por la acción electroquímica entre los electrodos y el terreno. Su cuerpo cilíndrico está hecho de polietileno y la parte superior de poliamida. El cuerpo está lleno con gel duro saturado de cloruro de plomo con un núcleo en espiral de plomo que se cementa.

Los datos de resistividad aparente y cargabilidad recogidos en el campo con el tomógrafo tienen que ser tratados por el software Res2Dinv en gabinete (Geotomo, 2018). Tras eliminar las medidas anómalas se realiza el proceso de inversión para obtener una pseudosección de resistividades reales.

El método de inversión construye un modelo del subsuelo mediante prismas rectangulares y determina los valores de resistividad para cada uno de ellos, minimizando la

diferencia entre los valores de resistividad aparente observados y calculados; obteniendo una imagen de resistividad-profundidad verdadera (Fig. 28) (Loke & Dahlin, 2002).

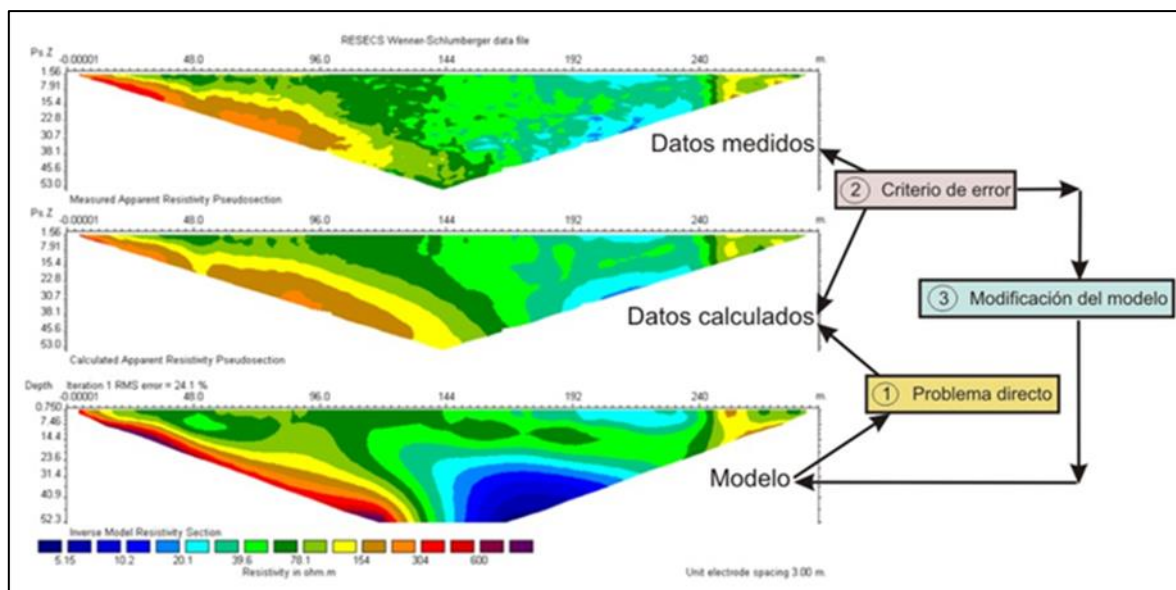


Figura 28: Proceso de inversión mediante Res2Dinv

El error mínimo cuadrático medio (RMS) es el encargado de cuantificar la diferencia de resistividad que se obtiene con respecto a la resistividad medida, permitiéndonos estimar la calidad del modelo, si bien modelos de resistividad con RMS bajo obtenidos después de varias iteraciones pueden en ocasiones alejarse del modelo geológico real.

4.6. Prospección geofísica. Método electromagnético (TDEM)

Los métodos electromagnéticos consisten en la medida de los campos electromagnéticos inducidos en el terreno partir de unos impulsos de corriente de cierta intensidad generado por una bobina posicionada sobre el terreno.

La técnica del TDEM consiste en dejar pasar una corriente continua a través de una espira de cable en forma de cuadrado creando un campo magnético primario. Después de determinado tiempo de inyección se interrumpe bruscamente el flujo de corriente, lo que produce una variación del campo magnético (Telford et al., 1990).

Según la ley de Faraday, la variación del campo magnético genera una corriente eléctrica variable (Corriente de Eddy), que genera a su vez un campo magnético secundario transitorio. Estas corrientes magnéticas fluyen en trayectorias cerradas en profundidad hasta quedar

atenuada su intensidad a lo largo del tiempo. Los cambios del campo magnético secundario inducen un voltaje transitorio en la bobina receptora, cuya forma del decaimiento contiene información de la distribución de la conductividad del subsuelo.

La profundidad de investigación alcanzada dependerá del tiempo transcurrido entre el corte de la corriente y la medición, de la intensidad de respuesta de los campos secundarios generados y de la conductividad de los materiales en el subsuelo, junto con otros factores como son el tiempo, el tamaño del bucle y la frecuencia que en condiciones favorables puede superar los 2000 m (Spies, 1989).

El equipo de TDEM utilizado ha sido el modelo AIE-2 de la marca ELGEO Research&Production Company (Fig. 29a), con una potencia máxima de salida de 200 W y una intensidad de corriente de hasta 10 A. El receptor TDEM consta de un convertor analógico-digital de 16 bits y un procesador de señales que anula el ruido del voltaje de entrada y preprocesa las señales en tiempo real. El rango de medidas oscila entre 5 microsegundos y 10 segundos, con un voltaje de entrada entre 5-20V.

Los dispositivos más habituales de medida son; utilizar dos bobinas situando la receptora dentro y centrada en la bobina emisora (central loop) (Fig. 29b), o únicamente utilizar la misma bobina actuando como emisora y receptora (single loop) (Fig. 29c).

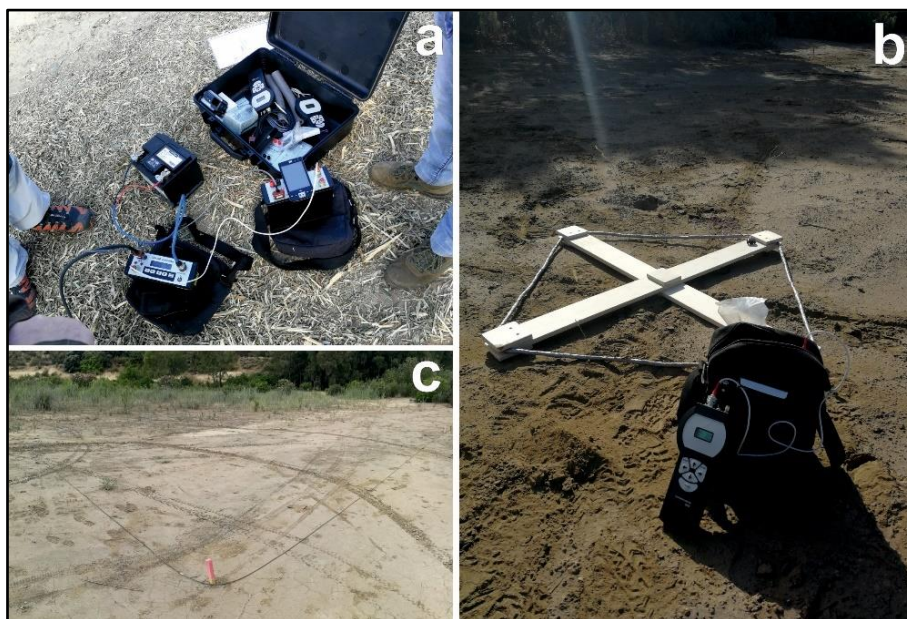


Figura 29: En la Fig. 29a se muestra el equipo TDEM empleado, utilizando el dispositivo ‘central loop’ donde la bobina receptora es la que se muestra en la Fig. 29b o ‘single loop’ donde se utiliza la misma bobina emisora - receptora de la Fig. 29c

Para la visualización y edición de las distintas curvas se utiliza el software TEMBIN. El proceso de modelización e inversión se realiza con el programa ZondTEM1D y el programa ZondTEMP2D. Las características de estos programas pueden consultarse en la dirección web (Kaminsky, 2020).

4.6.1. Configuraciones geométricas de los bucles TDEM

Para realizar un sondeo TDEM existen diversos tipos de dispositivos. Estos se pueden diferenciar según la posición de la bobina transmisora y de la bobina receptora. Algunas formas pueden ser elípticas, rectangulares o cuadradas (Telford et al., 1990). En general, es la cuadrada la forma más utilizada debido por ser la más práctica para su instalación en terreno y por la relación longitud de cable utilizado/área del bucle obtenida. De igual manera, el tamaño del transmisor y/o receptor va a variar dependiendo de la profundidad que se quiera estudiar. A continuación, se describen las configuraciones más comunes utilizadas en los estudios TDEM (Nabighian, 1988; Telford et al., 1990).

- **Single Loop:** esta configuración utiliza un lazo que es transmisor y receptor a la vez. Mientras la corriente circula por el loop, éste actúa como transmisor. En cuanto la corriente es cortada, el terminal del loop está conectado al receptor y la señal se puede medir durante el tiempo de apagado. El loop puede tener forma cuadrada o rectangular y el tamaño varía desde los 5 m hasta 200 m.
- **Coincident loop:** este dispositivo tiene la misma forma que el anterior, a excepción de que los lazos están separados, un metro para evitar efectos de supermagnetismo (Buselli, 1982), pero espacialmente se les considera como coincidentes. Están conectados al transmisor y receptor, respectivamente. El dispositivo es utilizado generalmente cuando se pretende analizar los primeros metros ya que está poco afectado por el ruido ambiental. Además de ser más estable que el anterior dispositivo, puede investigar a más profundidad (Hu et al., 2016).
- **Central loop:** en este caso el dispositivo es una variante del Loop Coincidente, en el cual un bucle receptor es localizado en el centro del lazo transmisor.
- **Bobinas separadas:** en este arreglo el transmisor y el receptor están separados por una distancia fija.
- **Transmisor fijo grande, receptor móvil:** esta técnica consiste en un bucle de transmisor fijo grande y un pequeño receptor móvil que va tomando mediciones a lo

largo de líneas perpendiculares al bucle. Suele utilizarse para localizar estructuras profundas.

Para este trabajo se ha optado por utilizar y comparar los dispositivos Single Loop y Coincident loop.

4.6.2. Conceptos fundamentales en las medidas con TDEM

A continuación, se describen brevemente alguno de los conceptos utilizados en las técnicas TDEM. Para mayor detalle, consúltese los trabajos (Nabighian, 1988; Spies, 1989; Telford et al., 1990).

- **Tiempo de medida:** con el equipo utilizado en este trabajo, el tiempo de medida puede hacerse variar en un rango entre 1s y 10 μ s. A mayor intervalo de tiempo, mayor profundidad se alcanza. Pero, si éste es mayor de 100 ms, se genera mucho ruido, por lo que la medida en ese intervalo de tiempo carece de utilidad. El intervalo más pequeño sería de 10-20 μ s.
- **Ventanas de Tiempo:** Para el intervalo de tiempo de medida, el equipo realiza una serie de ventanas de tiempo (el número de ventanas será proporcional al intervalo total de medida y el número lo proporciona el equipo automáticamente) lo que permite hallar la curva de decaimiento.
- **Amperaje:** el equipo puede utilizar distintos amperajes. Para zonas superficiales mejor trabajar con bajo amperaje, a lo que se asociarían ramps times pequeñas. Si la investigación se quiere centrar a grandes profundidades, es mejor usar mayores amperajes, aunque se obtengan lagunas de información de la parte superficial. Esto se podría solucionar con el solape de curvas tomadas a distinto amperaje.
- **Amperaje efectivo:** Todo el amperaje que se emite no llega, ya que éste dependerá de la resistencia del cable (este efecto se acentúa en bucles de grandes dimensiones). En nuestro caso, usamos un cable de 6 mm, así que la resistencia será pequeña. En el caso de bucles pequeños (como los usados para este trabajo), el amperaje efectivo coincide prácticamente con el emitido.
- **Área Efectiva de recepción:** Esta área será importante para el cálculo del momento magnético. Se define como:

$$A_e = S \times N^{\circ} Vueltas \times Cte A \quad (7)$$

Donde S sería la superficie creada, N° Vueltas corresponden a la que tiene el cable de la espira y Cte A es la constante de amplificación que se está añadiendo.

- **Time Series:** es el número y ancho de los canales con los que se quiere muestrear la respuesta del terreno (Hi-resolution; Intermediate y Long). Hi-resolution se utiliza para zonas someras, en la que es necesario registrar datos en los primeros tiempos después del apagado. Nuestro equipo no dispone de esta opción de medida.
- **Stacking:** señala el número de ciclos on/off, es decir las repeticiones de medida en cada sondeo. En función del ruido presente en cada punto de muestreo, es necesario aumentar el número de stacks.
- **Algoritmo de Spiker** (Smith et al., 1994): transformación del voltaje en valores de resistividades aparentes en función de la profundidad. Esto permite ver una pseudosección y visualizar posibles anomalías a lo largo de las distintas estaciones. En nuestro caso, se calculará mediante el programa ZondTEM1D.
- **Momento Magnético:** En el supuesto que se necesite aumentar la profundidad de exploración, se debe incrementar el momento magnético. Se define como:

$$M_{mag} = I \times A \times N = I \times A_e \quad (8)$$

Donde I es la corriente que circula por el loop, A es el área del loop y N es el número de vueltas de la bobina o espira; o lo que es lo mismo A_e el área efectiva. Por tanto, el aumento del momento magnético se puede conseguir de tres formas: la primera sería aumentando el Amperaje de la corriente emitida, la segunda sería aumentando el tamaño del loop transmisor y la tercera sería aumentando el número de vueltas de cable de la bobina.

4.6.3. Profundidad de investigación alcanzada

La profundidad de investigación es proporcional al momento magnético (M_{mag}). En líneas generales, la profundidad de investigación es del orden de 2-3 veces el lado del transmisor (Telford et al., 1990). Sin embargo, deben de tenerse en cuenta distintos factores que influyen en ello. El primer factor a tener en cuenta sería que la capacidad de un campo para alcanzar mayores profundidades depende del momento magnético. Así, para alcanzar 300-400 m, se puede aportar mayor amperaje a un loop transmisor pequeño o disponer un loop transmisor de mayores dimensiones, y, por tanto, mayor momento magnético.

Otro de los factores que afecta a la profundidad de investigación es la conductividad de los materiales del subsuelo. La propagación de campos EM depende de la conductividad - resistividad del terreno. La difusión de campos en medios conductivos es más lenta que en terrenos resistivos. Se observa como para los mismos tiempos de difusión, la profundidad es menor en terrenos conductivos. Esta relación viene definida a partir del concepto de profundidad de difusión, concepto que hace referencia al máximo de densidad de corriente en un tiempo determinado (Nabighian, 1988), y que se define como:

$$d = \sqrt{\frac{2 \times t}{\mu \times \sigma}} \quad (9)$$

Donde t es el tiempo (s), μ sería la permeabilidad magnética; en el vacío sería $\mu=4\pi e^{-7}$ (H/m) y σ corresponde a la conductividad (S/m).

Por último, el ruido electromagnético es otro de los factores limitantes en la profundidad de investigación. Un mayor momento magnético permitirá investigar durante más tiempo sin que afecte el ruido de fondo. Según (Spies, 1989), existe la relación general indicada en la Ecuación (10) para la profundidad de investigación, teniendo en cuenta el nivel de ruido.

$$d \sim 0,55 \left(\frac{I \times A_e}{\sigma \times Nr} \right)^{1/5} \quad (10)$$

Donde I es la corriente del transmisor (A), A_e es el área efectiva del transmisor (m^2), σ sería la conductividad del medio (S/m) y Nr es el nivel de ruido (V/m^2).



Universidad de Jaén

5. Trabajo de campo

5. TRABAJO DE CAMPO

5.1. Campaña de prospección geoquímica

5.1.1. Muestreo de los sedimentos en la cuenca del río Grande

Para el estudio se seleccionaron 51 puntos de muestreo a lo largo del cauce (Fig. 30), distribuidos de la siguiente forma: en el cauce principal del río Grande (muestras G1 a G25), en su afluente el río Renegadero (muestras R1 a R17) y en el río Campana, afluente del río Renegadero (muestras C1 a C9).

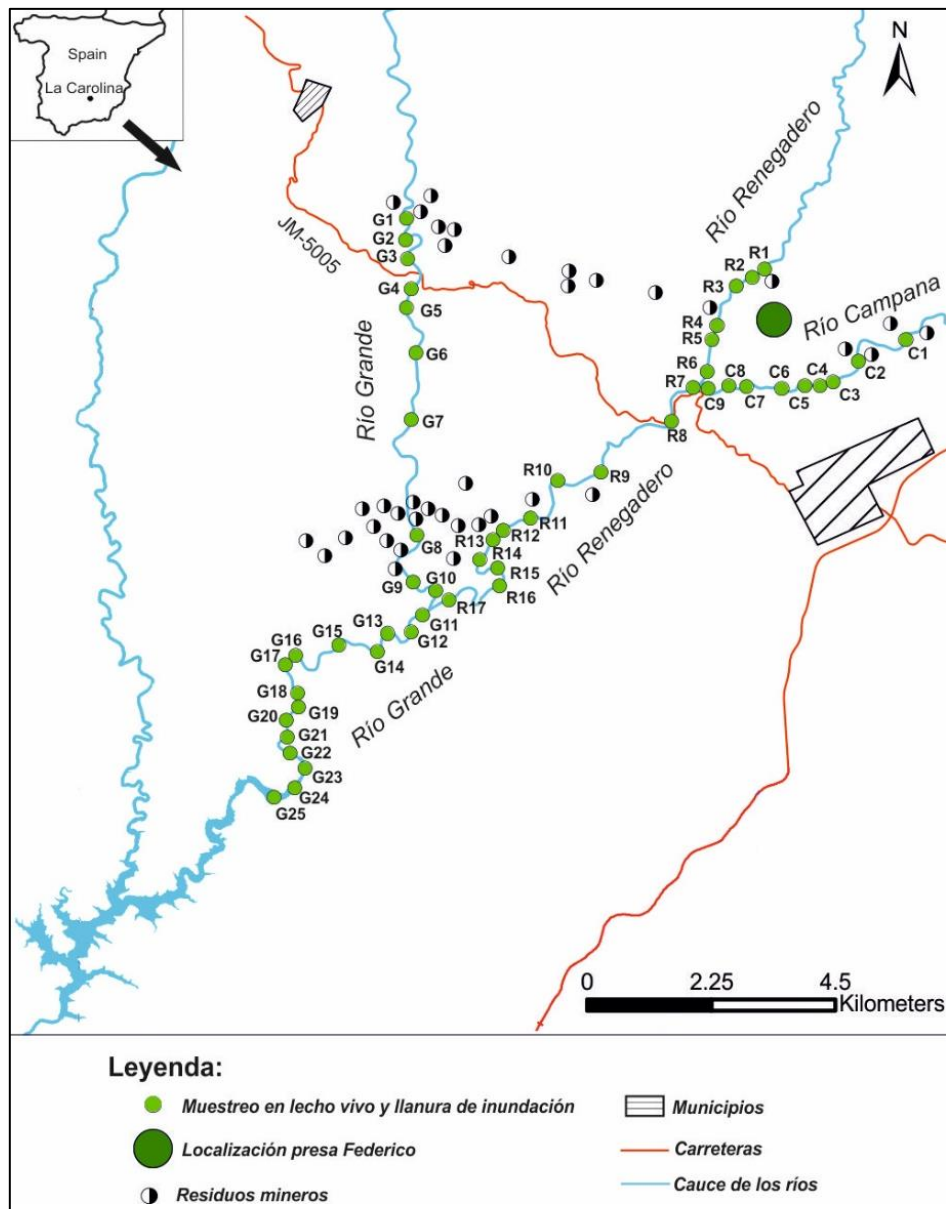


Figura 30: Localización de los puntos de muestreo de los sedimentos en los ríos

El muestreo ha sido diseñado tras la revisión de las cartografías geológicas y mineras de la zona y de trabajos de campo previos. En la disposición de los puntos de muestreo se ha procurado que hubiera un espaciado constante a lo largo del cauce, tomando las muestras en zonas de sedimentación, trampas naturales, meandros, barras, etc., aguas abajo de las antiguas explotaciones mineras, escombreras y balsas de flotación.

En todos los puntos seleccionados se han tomado dos muestras con el tornillo Edelman en forma de cruz griega, una en el lecho del canal (lecho vivo) y la otra en la llanura de inundación, con el fin de comparar la distribución de los contenidos en ambos ambientes sedimentarios (Pavlowsky et al., 2017).

La geoquímica de sedimentos consta de un total de 102 muestras recogidas en dos campañas. Sobre las muestras se ha determinado el pH, la conductividad eléctrica, el contenido en materia orgánica y se ha realizado el análisis granulométrico. Seguidamente, las muestras homogeneizadas se han sometido a una molienda previa al análisis por ICP-MS. Esta rutina se ha realizado para las muestras de la primera campaña compuesta por 64 muestras. Las restantes 38 muestras tomadas en la segunda campaña no han pasado por todos los procesos realizados a las primeras 64 muestras porque las condiciones físico – químicas se consideran semejantes, por lo que únicamente solo se le han realizado la clasificación mediante tamiz de PVC con luz de malla de 2 mm, molienda y análisis por ICP-MS.

5.1.2. Muestreo en la presa minera Federico

Se ha seleccionado para realizar este muestreo la presa de residuos de flotación del pozo Federico, una de las de mayor relevancia del distrito, en base a los resultados obtenidos en las campañas de geofísica realizadas sobre la misma. Las muestras han sido tomadas en el talud de la presa minera, con un espaciado entre ellas de 1,5 m. obteniendo un total de 26 muestras numeradas de la F-1 – F-26 (Fig. 31).

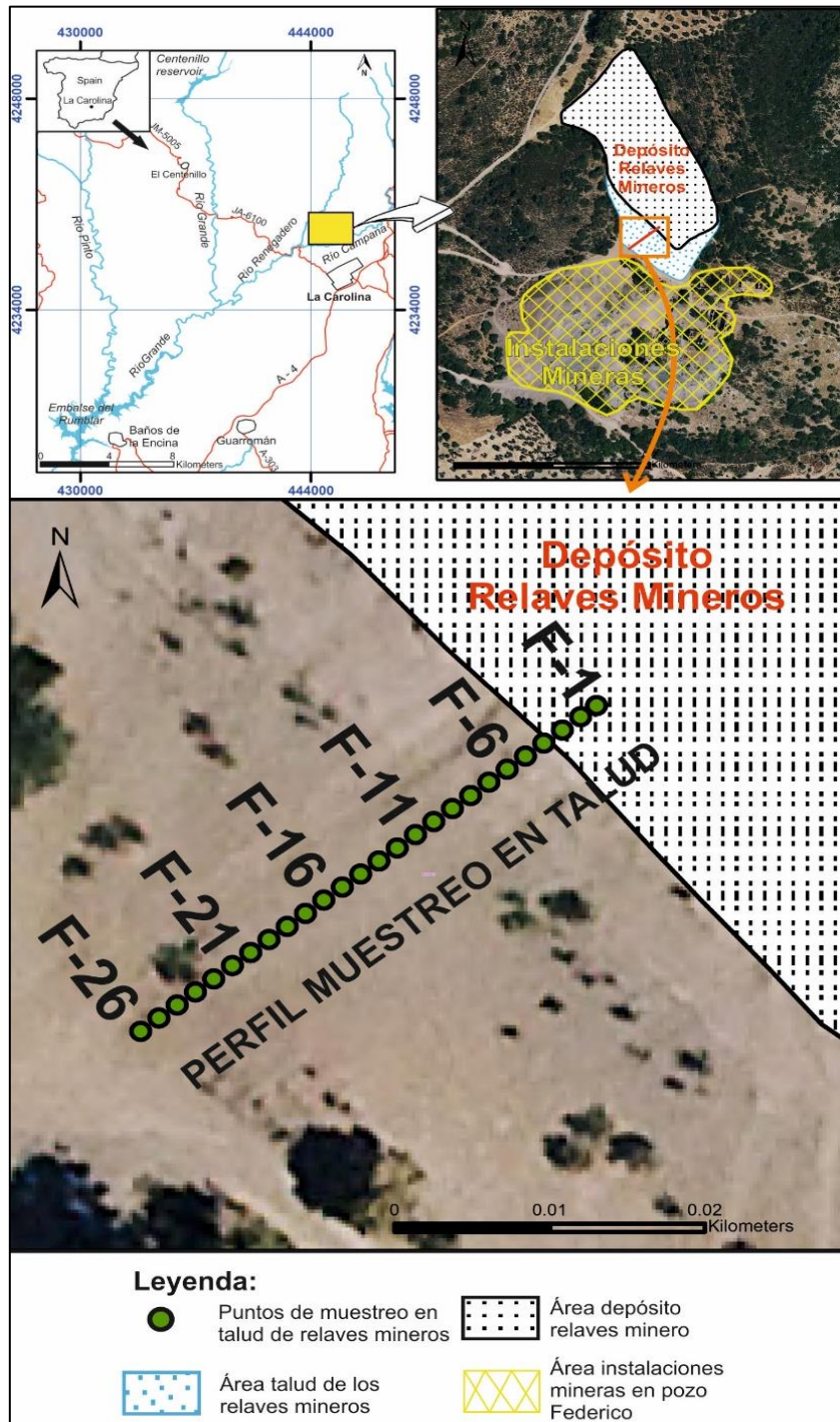


Figura 31: Localización de la presa de finos de lavadero en el pozo Federico y situación de los puntos de muestreo en el talud de la presa

Antes de recoger las muestras, se excavó una roza para retirar la capa superficial de material alterado y con arrastres hasta alcanzar el residuo sano (Fig. 32a), realizando seguidamente pocillos de 20 cm. de profundidad. Cada muestra se compone de tres submuestras, una situada en el fondo y otras dos a cada lado. La cantidad de muestra obtenida

es de 1,5 a 2 kg, fue introducida en bolsas de plástico estandarizadas con la notación correspondiente para su traslado al laboratorio (Fig. 32b).

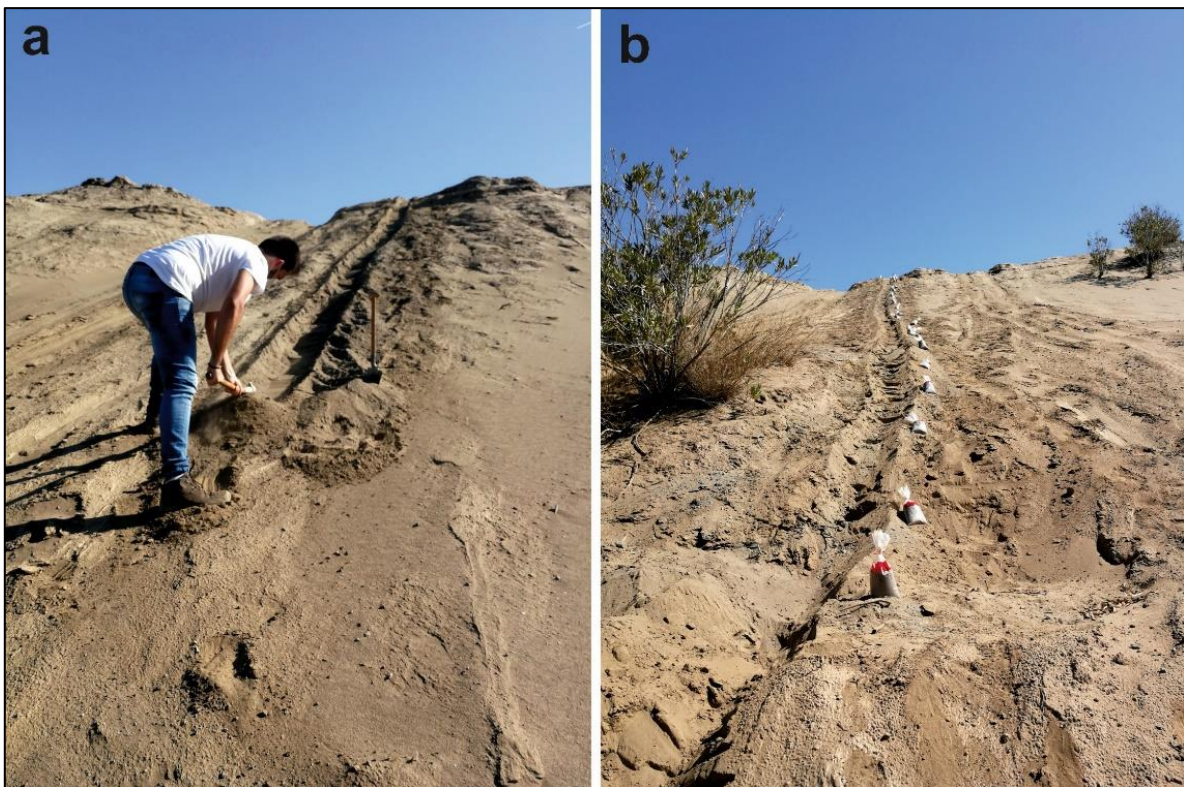


Figura 32: Trabajos realizados en la toma de muestras en el talud de la presa de los relaves mineros

Una vez en el laboratorio, tras su homogenización y secado al aire, se ha realizado la clasificación mediante tamiz de PVC con luz de malla de 2 mm para separar alguna partícula u objeto extraño. Tras el tamizado y se han sometido a una molienda en molino de bolas de ágata antes de análisis en ICP-MS.

5.2. Campaña de prospección hidrogeoquímica

Esta campaña comprende la recogida de aguas en la cuenca de río Grande y sus afluentes. En la Fig. 33, se indica la posición de las muestras tomadas y los drenajes de mina.

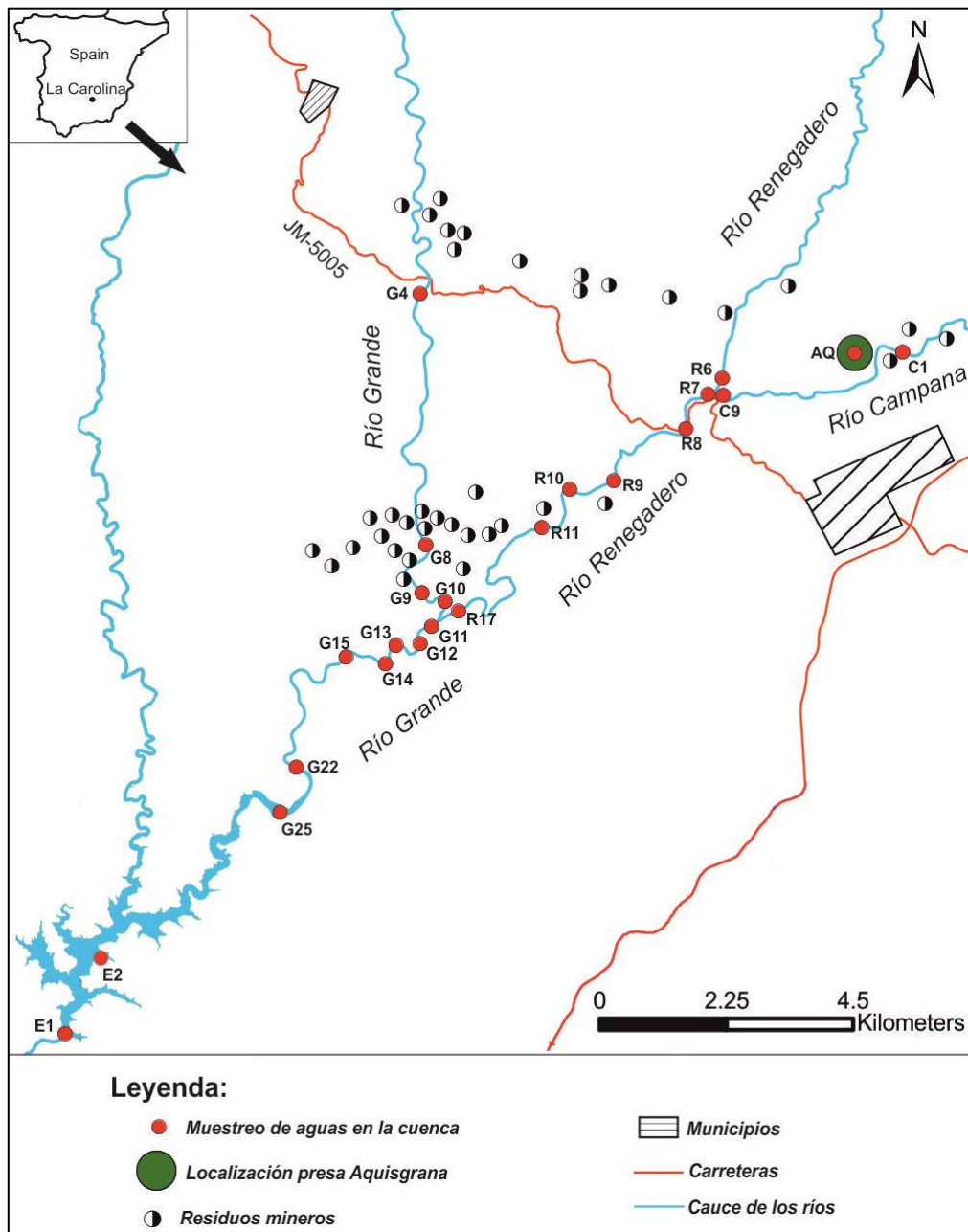


Figura 33: Localización de los puntos de muestreo en las aguas de la cuenca río Grande

La situación de las muestras coincide con el muestreo de los sedimentos, además de la toma aguas arriba y abajo de las confluencias de arroyos. El muestreo de aguas es realizado sobre un cauce dinámico de agua evitando siempre muestreos en aguas estancadas.

También se recolectan muestras en la masa de agua del embalse del Rumblar, en concreto, dos muestras, una en la cortina (E1) y otra en un punto aleatorio de este embalse (E2) (Fig. 33). Otra de las muestras tomada fuera del cauce de los ríos es en un piezómetro localizado en la presa de finos de la Aquisgrana, que se encuentra ubicada en el margen derecho aguas abajo del río Campana (AQ) (Fig. 33).

Remarcar que además de la recogida de aguas necesaria para el análisis en laboratorio también se han realizado ensayos in situ en los puntos de muestreo.

5.3. Campaña de prospección eléctrica (ERT y IP)

Se han realizado dos campañas de prospección eléctrica, una sobre la superficie del residuo y otra en el talud de la presa de residuos ubicada en el pozo Federico. En todos los perfiles se ha utilizado la configuración Wenner-Schlumberger disponiendo 64 electrodos sobre el terreno.

En la primera campaña se han realizado 5 perfiles de Tomografía Eléctrica tomando datos de resistividad (ERT) y cargabilidad (PI), con el objetivo de caracterizar el residuo internamente y delimitar el contacto del depósito con el sustrato donde se apoya. El perfil 1, recorre toda la presa longitudinalmente con dirección NO-SE. Los perfiles 2, 3, 4 y 5, se han dispuesto transversalmente al depósito con dirección SO-NE (Fig. 34).

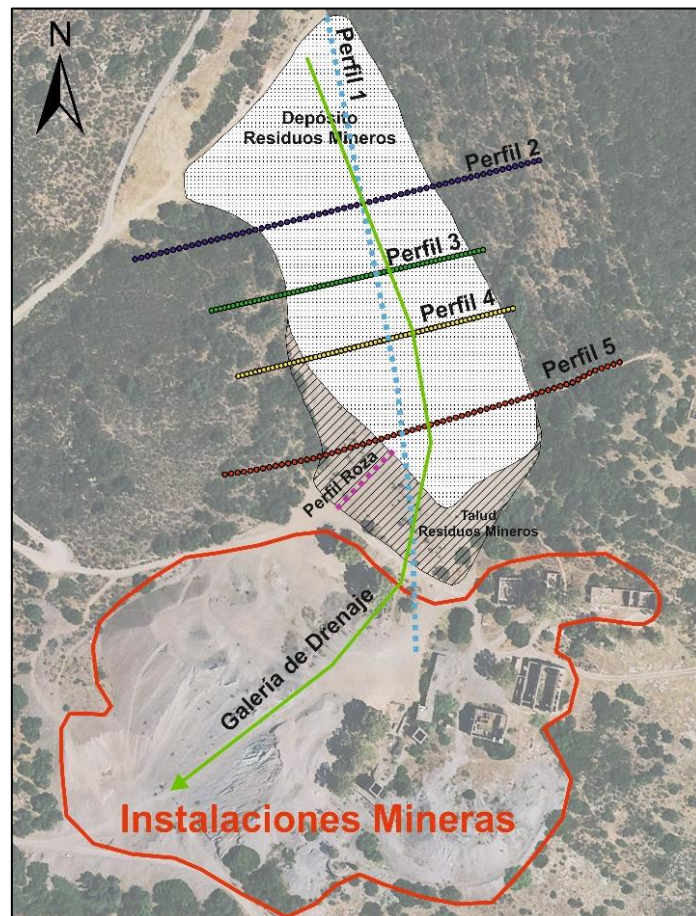


Figura 34: Localización de los perfiles de ERI y IP realizados en el depósito de los residuos mineros de pozo Federico

En una segunda campaña, se realizó un perfil de resistividades y polarización inducida en el talud de la presa. En este caso el objetivo planteado es el de estudiar en detalle la disposición estratificada del residuo. Para ello se han dispuesto los electrodos cada 50 centímetros cambiando también los parámetros de medida. En la Tabla 4, se indican los parámetros del dispositivo utilizado en cada perfil.

Tabla 4: Configuración de cada perfil de Tomografía Eléctrica en la presa de residuos

Perfil	Dispositivo	Electrodos (tipo)	Distancia AB (metros)	Inyección de corriente (voltios)	Tiempo de Inyección (ms)	Filtros	Ciclos
1	Wenner-Schlumberger	Impolarizables	320	800	On 1024 ms Off 1024 ms Delay on 10 ms Delay off 10 ms Interval M: 990 ms	No	1
2	Wenner-Schlumberger	Acero	192	800	On 1024 ms Off 1024 ms Delay on 10 ms Delay off 10 ms Interval M: 990 ms	No	1
3	Wenner-Schlumberger	Impolarizables	128	800	On 1024 ms Off 1024 ms Delay on 10 ms Delay off 10 ms Interval M: 990 ms	No	1
4	Wenner-Schlumberger	Impolarizables	128	800	On 1024 ms Off 1024 ms Delay on 10 ms Delay off 10 ms Interval M: 990 ms	No	1
5	Wenner-Schlumberger	Acero	192	800	On 1024 ms Off 1024 ms Delay on 10 ms Delay off 10 ms Interval M: 990 ms	No	1
Roza	Wenner-Schlumberger	Acero	32	880	On 2000 ms Off 2000 ms Delay on 50 ms Delay off 50 ms Interval M: 1000 ms	Low pass	2

5.4. Campaña de prospección electromagnética (TDEM)

La campaña de campo para este método Geofísico se llevó a cabo en la presa Federico, donde anteriormente se desarrolló el estudio Geofísico mediante Tomografía Eléctrica. Se realizaron dos perfiles (Perfil 1 y Perfil 4), le damos esta numeración porque son coincidentes con el Perfil 1 y Perfil 4 de Tomografía Eléctrica. Así que, para el Perfil 1 (coincidente con el Perfil 1 de Tomografía Eléctrica) se llevaron a cabo un total de 18 estaciones de medida TDEM realizadas cada 10 m. y con dirección NO-SE (Fig. 35). En el caso del Perfil 4 (coincidente con el Perfil 4 de Tomografía Eléctrica) se realizaron un total de 8 estaciones de medida TDEM cada 10 m. y con dirección SO-NE (Fig. 35). Los puntos situados en cada Perfil de la Fig. 35 corresponden al centro de las estaciones de lectura para bucles cuadrados de 20 m. de lado. Por lo tanto, existe un solape de 10 m. entre los distintos bucles de medida.

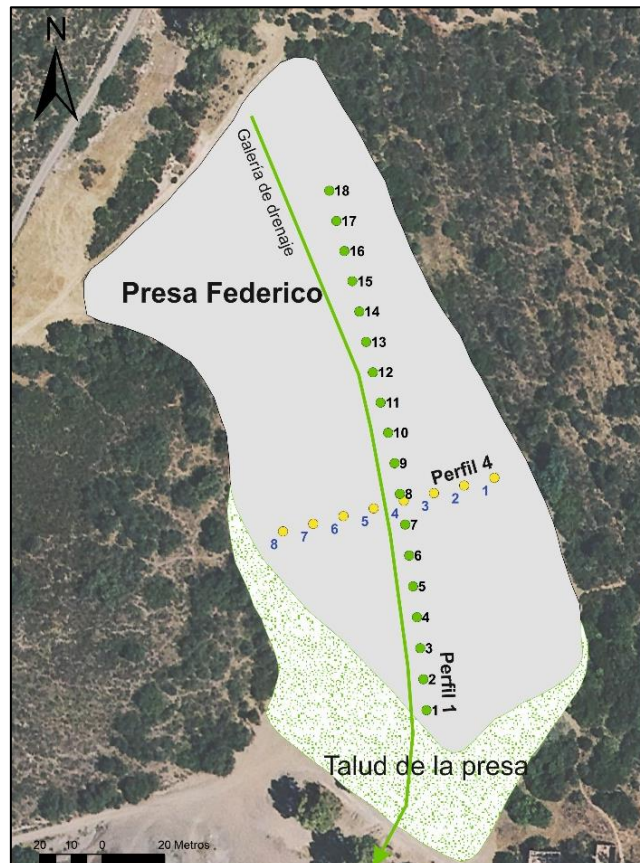


Figura 35: Localización de cada una de las estaciones (distanciadas 10 m.) a lo largo del Perfil 1 y Perfil 4 de TDEM, la posición de los perfiles es coincidente con los perfiles de ERT.

La metodología TDEM permite alcanzar grandes profundidades, para lo que se utilizan bucles de dimensiones considerables. Así, recientemente hemos utilizado bucles de 200 x 200 m. para llegar a penetrar 400 m en sectores próximos, donde se compara la eficacia de esta

técnica con la sísmica de reflexión (Rey, Martínez, Mendoza, et al., 2020). Dada que en esta ocasión no se pretende alcanzar grandes profundidades de investigación (del orden de los 50 m.), se han manejado lazos transmisores de menores dimensiones, de 20 x 20 m (400 m²). Se ha utilizado un cable de 6 mm² de sección, lo que disminuye la resistencia del mismo, y por tanto, permite alcanzar una mayor intensidad eficaz de corriente. En aquellos casos en los que se ha trabajado con dispositivo de Central Loop, la bobina receptora tendrá unas dimensiones de 0,8 x 0,8 m., utilizando un cable de 63 vueltas, lo que hace un área de 40,3 m².

En la Tabla 5 se recoge las distintas configuraciones realizadas en campo, donde para cada uno de los puntos de medida (estaciones) se ha trabajado con dispositivo de Central Loop y Single Loop, y se han variado los parámetros de medida (intensidad, tiempo y voltaje), lo que nos permitirá comparar la eficiencia de las distintas configuraciones.

Tabla 5: Configuraciones TDEM realizadas en cada estación de medida, de la 1 a la 18 para el Perfil 1 y de la 1 a la 8 para el Perfil 4.

Perfiles TDEM	Estación	Área (m ²)	Configuración del Dispositivo	Amperaje (A)	Voltaje (V)	Tiempo Medida (ms)
Perfil 1 - Perfil 4	1 / 18 - 1 / 8	400	Single Loop - Central Loop	1	1	10
Perfil 1 - Perfil 4	1 / 18 - 1 / 8	400	Single Loop - Central Loop	2	1	10
Perfil 1 - Perfil 4	1 / 18 - 1 / 8	400	Single Loop - Central Loop	5	1	10
Perfil 1 - Perfil 4	1 / 18 - 1 / 8	400	Single Loop - Central Loop	1	10	10
Perfil 1 - Perfil 4	1 / 18 - 1 / 8	400	Single Loop - Central Loop	2	10	10
Perfil 1 - Perfil 4	1 / 18 - 1 / 8	400	Single Loop - Central Loop	5	10	10
Perfil 1 - Perfil 4	1 / 18 - 1 / 8	400	Single Loop - Central Loop	1	1	20
Perfil 1 - Perfil 4	1 / 18 - 1 / 8	400	Single Loop - Central Loop	2	1	20
Perfil 1 - Perfil 4	1 / 18 - 1 / 8	400	Single Loop - Central Loop	5	1	20
Perfil 1 - Perfil 4	1 / 18 - 1 / 8	400	Single Loop - Central Loop	1	10	20
Perfil 1 - Perfil 4	1 / 18 - 1 / 8	400	Single Loop - Central Loop	2	10	20
Perfil 1 - Perfil 4	1 / 18 - 1 / 8	400	Single Loop - Central Loop	5	10	20
Perfil 1 - Perfil 4	1 / 18 - 1 / 8	400	Single Loop - Central Loop	1	1	100
Perfil 1 - Perfil 4	1 / 18 - 1 / 8	400	Single Loop - Central Loop	2	1	100
Perfil 1 - Perfil 4	1 / 18 - 1 / 8	400	Single Loop - Central Loop	5	1	100
Perfil 1 - Perfil 4	1 / 18 - 1 / 8	400	Single Loop - Central Loop	1	10	100
Perfil 1 - Perfil 4	1 / 18 - 1 / 8	400	Single Loop - Central Loop	2	10	100
Perfil 1 - Perfil 4	1 / 18 - 1 / 8	400	Single Loop - Central Loop	5	10	100



Universidad de Jaén

6. Dispersión de metal(oid)es en los sedimentos de la cuenca de río Grande

6. DISPERSIÓN DE METAL(OID)ES EN LOS SEDIMENTOS DE LA CUENCA DE RÍO GRANDE

6.1. Análisis de parámetros físicos – químicos

El análisis de los parámetros físicos – químicos es necesario en el estudio de suelos porque juegan un papel importante en la liberación, movilidad y atenuación de los contaminantes que puedan contener.

Respecto a la acidez del medio el pH es un parámetro determinante, por lo que su valor va tener una gran importancia para determinar la retención de los compuestos contaminantes presentes en el suelo. Destacar que el valor del pH de un suelo es sólo una media de la acidez actual y no de la cantidad total potencial de ácido, en este sentido, la presencia de materia orgánica y tamaños de grano finos, con frecuencia, son fuentes importantes de acidez. Otra de las características del pH y que lo hacen muy importante es el poder que tiene en el control de las reacciones químicas, siendo estas fundamentales en la movilización de metales y en su biodisponibilidad (Younger et al., 2002).

La mayoría de los sulfuros de forma MS, como ZnS, PbS, CuS, en su oxidación no generan acidez, a no ser que se oxiden en presencia de Fe^{3+} . En cambio, los minerales de forma MS_2 se meteorizan y liberan bastante acidez protónica. Los minerales con la fórmula MS_2 son escasos en la naturaleza, casi los únicos son los minerales de fórmula FeS_2 , es decir, pirita y marcasita.

Los mecanismos atenuadores de la acidez serán aquellos procesos que presenten la capacidad de reducir la concentración de hidrogeniones (H^+) en solución. Estos mecanismos pueden estar relacionados con la presencia de especies químicas como hidroxilos, carbonatos y bicarbonatos que tienen la capacidad para reaccionar con los hidrogeniones, reduciendo, por tanto, la acidez del medio. Si la cantidad de especies de alcalinas es mayor respecto a las especies generadoras de acidez se producirá la atenuación del sistema que alcanzará un pH neutral (Younger et al., 2002).

La variabilidad espacial del pH en la cuenca minera de La Carolina se sitúa en la mayoría de los valores dentro de la franja de pH neutro tanto para el lecho vivo como para la llanura de

inundación del cauce (Fig. 36a), los valores más inferiores de pH no descienden por debajo de 6 y solamente un valor supera el máximo de la franja neutro alcanzando un valor de pH 7,8 (Mendoza et al., 2019).

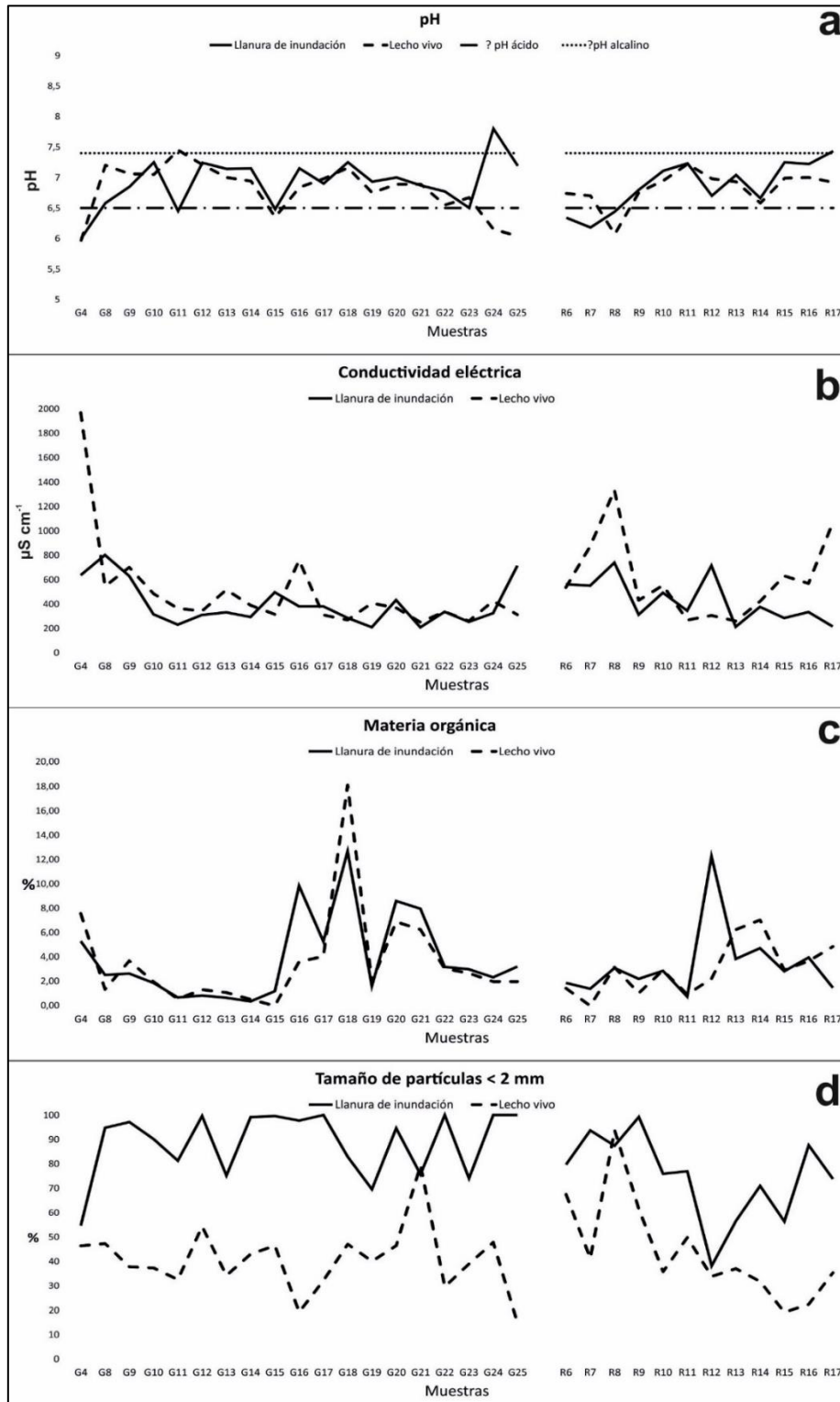


Figura 36: Distribución de pH, conductividad eléctrica ($\mu\text{S cm}^{-1}$), materia orgánica (%) y granulometría con tamaño de partículas < 2 mm (%) en parte de las muestras de sedimentos de los ríos de la cuenca río Grande

Por lo tanto, tenemos que la acidez generada por la oxidación de metales es neutralizada por la alcalinidad presente en el agua, es decir, que puede existir elevadas concentraciones de SO_4 , Fe, Mn y otros solutos, pero la disolución de los minerales carbonatados neutralizan la acidez y remueven Fe, Al y otros iones metálicos.

Se observa en río Grande (Fig. 36a) que la evolución aguas abajo desde la muestra G17 hasta el final del curso del río, en las colas del embalse del Rumblar, el pH va descendiendo para el lecho vivo, en cambio, en la llanura de inundación da un cambio radical en la muestra G24 alcanzando el máximo valor de pH. Para río Renegadero (R6 – R17) la tendencia inicial es de ascenso para luego cambiar a una tendencia descendente y finalmente volver ascender, pero lo hace sin observarse cambios radicales y siendo la tendencia semejante tanto en lecho vivo como en llanura de inundación.

Respecto a la medida de conductividad eléctrica está relacionada con la concentración, movilidad y valencia de iones. Estos iones pueden tener procedencia de sales disueltas y materia inorgánica, como, por ejemplo, alcalinos, carbonatos, cloruros y sulfuros. Así que, a mayor concentración de estos, mayor será la conductividad eléctrica obtenida en la medida.

En la Fig. 36b se muestra la evolución de la conductividad eléctrica para el lecho vivo y la llanura de inundación, la tónica general son valores entre los $200 - 800 \mu\text{S cm}^{-1}$, el valor máximo alcanzado roza los $2.000 \mu\text{S cm}^{-1}$, siendo tres valores únicamente los que superan el millar y están localizados en la llanura de inundación. Aunque la tendencia en el tramo final de río Grande para ambos ambientes sedimentarios ocurre lo mismo que para la tendencia del pH, es la única parte donde la tendencia se mantiene, ya que para el resto del curso de los cauces no se guarda relación alguna entre ambos parámetros.

La cuantificación del contenido en materia orgánica es de interés por la gran afinidad que tiene con ciertos metales, que reacciona con ellos y fomenta la disponibilidad de estos. Una vez que interactúan con la materia orgánica tienen la capacidad de migrar con gran facilidad a capas más profundas o permanecer en la solución del suelo como complejos orgánicos en estado soluble.

Haciendo un estudio en la distribución de la materia orgánica en el curso de los ríos (Fig. 36c) se aprecia que es semejante la evolución para ambos ambientes sedimentarios, en algunos tramos el contenido en la llanura de inundación supera al contenido en el lecho vivo y

viceversa, pero el valor medio de llanura de inundación es algo más elevado que en el lecho vivo. El contenido de materia orgánica obtenido es importante alcanzando en algunos puntos de muestreo un valor del 12 – 18 % (Mendoza et al., 2019).

Cabe destacar desde el punto de vista comparativo la semejanza que hay en la evolución creciente – descendiente entre el contenido de materia orgánica y la conductividad eléctrica, pero esta semejanza no sólo afecta al análisis independiente de ambos ambientes sedimentarios, sino que también se mantiene si se compara la evolución entre ambos ambientes sedimentarios.

Finalmente, el último parámetro analizado es la textura del suelo donde una textura de granulometría fina es una fuente principal de metales pesados, ya que tiene una capacidad de oxidación mayor y es fundamental en la dinámica de los metales pesados sobre los suelos. El tamaño de grano de residencia de los metales pesados es por debajo de 2 mm, debido a este motivo es por lo que se expresa en la Fig. 36d el % que corresponde a un tamaño de partícula < 2 mm del total de la muestra.

Se observa en la Fig. 36d que es más elevado el % de partículas < 2 mm en la llanura de inundación que en el lecho vivo, siendo el valor medio del 83 % y 42 %, respectivamente. La diferencia entre ambos ambientes sedimentarios es importante, aunque esta diferencia es normal por las condiciones de formación de cada uno de los ambientes sedimentarios. Respecto a la distribución a lo largo del cauce del río no se guarda una tendencia semejante con alguno del resto de parámetros analizados.

Por lo tanto, estudiados cada uno de los parámetros físicos – químicos es evidente que se desarrollan unas condiciones aptas para la retención – movilidad de los metal(oid)es en ambos ambientes sedimentarios, aunque un poco más favorables en el caso de la llanura de inundación por unos valores medios superiores en contenido de materia orgánica y fracción de partículas con tamaño < 2 mm y un pH ligeramente inferior respecto al lecho vivo del cauce.

6.2. Distribución y análisis estadístico de metales pesados

Las diferentes legislaciones sobre suelos contaminados establecen unos niveles genéricos de referencia (NGR) de metal(oid)es que indican la posible afección a los seres humanos y/o los ecosistemas si se sobrepasan, en función del grado de exposición. Se han analizado las concentraciones de 17 metal(oid)es (Ag, As, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn,

Ni, P, Pb, Sr, V y Zn) en las 102 muestras recogidas en el lecho vivo y en la llanura de inundación (Tabla 6), donde se destacan en negrita aquellos valores que exceden el límite marcado por la normativa regional andaluza (Real Decreto 18/2015) y la norma holandesa (Rijkswaterstaat, 2013).

Cabe señalar que en el caso del Pb únicamente la muestra R1, tomada en el lecho vivo, y las muestras R1 y R2 en la llanura de inundación presentan contenidos que estén por debajo de los valores de la norma menos restrictiva, que en el caso del Pb sería la norma holandesa con un valor de 530 mg kg⁻¹. Indicar que las muestras R1 y R2 como se puede observar en la Fig. 30 tienen una incidencia minera muy leve aguas arriba (Mendoza et al., 2020, 2019).

Otro elemento con gran interés medioambiental que presenta altos contenidos es el As. En tan sólo 14 muestras de las 102 que componen la campaña están por debajo de la normativa menos restrictiva, que para el As también es la normativa holandesa estableciendo un valor de 76 mg kg⁻¹. Pero de estas 14 muestras 11 corresponden a los puntos de muestreo iniciales aguas arriba en el río Renegadero con poca influencia minera (Mendoza et al., 2020, 2019).

En la mayoría de las muestras, a excepción de 4 muestras, el Ba no excede el nivel genérico de referencia de la normativa andaluza (10.000 mg kg⁻¹) que sería la menos restrictiva, en cambio, aplicando el valor de intervención de la normativa holandesa (625 mg kg⁻¹) que sería la más restrictiva, se excede dicho valor en 79 muestras que corresponde al 77% del total. Destacar que las muestras con menor concentración en Ba corresponden al tramo final de río Grande (Fig. 30) desde la muestra G17 hasta la última que sería la G25 (Mendoza et al., 2020).

En el caso del Zn la aplicación de la normativa menos restrictiva, que sería la impuesta por el gobierno andaluz, en ningún caso se supera el nivel genérico de referencia, pero aplicando la normativa holandesa se supera el valor de intervención en 23 muestras de las cuales 17 de estas se localizan en río Renegadero (Fig. 30), es decir, un 74 % del total presentan un valor superior a la normativa holandesa (Mendoza et al., 2020).

Tabla 6: Concentración (mg kg^{-1}) de metales en el muestreo de los sedimentos de río Grande, Renegadero y Campana. Las concentraciones superiores a alguno de los valores de referencia marcados por la normativa andaluza y holandesa se presentan en negrita.

Muestras	Ag	As	Ba	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Ni	P	Pb	Sr	V	Zn
<i>Llanura de inundación</i>																	
G1	4,8	136	502	1.453	1,9	18	12	101	24.453	1.461	1.990	24	488	4.035	18	11	293
G2	6,4	84	987	1.053	4,1	16	15	60	25.156	1.283	2.313	22	417	5.294	25	17	481
G3	7,3	179	1.248	762	1,6	15	11	340	26.640	1.049	1.062	18	482	6.312	35	10	240
G4	8,1	178	2.148	1.685	5,0	31	16	432	31.229	1.620	4.492	46	568	7.680	29	19	546
G5	7,2	157	1.081	890	2,6	20	11	307	25.222	1.061	1.573	23	474	6.558	50	10	329
G6	3,4	85	602	613	1,4	14	12	147	26.791	1.477	933	24	461	3.152	60	12	276
G7	4,4	98	1.242	835	1,7	16	12	166	25.384	1.392	1.075	22	473	4.828	55	12	263
G8	4,5	129	800	1.510	4,7	15	15	68	26.592	2.494	1.093	32	536	4.365	18	18	491
G9	9,2	143	6.139	3.225	5,1	13	13	99	24.682	2.625	1.038	27	558	13.585	67	16	504
G10	3,3	132	942	1.096	3,0	12	11	72	23.880	2.122	831	26	498	4.674	18	12	501
G11	3,2	103	1.036	2.484	3,4	14	22	54	32.980	3.248	894	31	643	3.642	26	23	857
G12	2,6	84	577	1.851	3,9	12	16	42	24.977	2.879	760	26	565	3.894	13	17	619
G13	3,1	126	1.345	2.690	3,4	15	19	63	31.604	3.201	1.028	30	644	4.226	29	19	836
G14	3,5	153	1.680	3.093	3,8	15	15	71	31.494	3.027	1.091	29	621	4.646	32	16	838
G15	3,5	138	1.209	2.893	3,8	15	19	68	32.674	3.233	1.103	32	664	4.674	28	20	821
G16	2,9	94	670	1.711	3,8	11	14	53	30.990	2.864	880	26	588	4.531	14	16	607
G17	3,8	155	1.471	2.921	4,1	15	15	86	32.516	3.056	1.129	28	643	5.254	30	14	865
G18	2,4	124	916	2.010	2,9	14	17	61	32.329	3.186	876	31	614	3.989	22	18	688
G19	1,9	110	469	1.383	2,7	15	20	56	34.025	3.100	749	34	624	3.226	18	24	597
G20	3,1	157	1.455	2.240	3,4	14	14	71	31.616	2.918	991	27	610	4.588	29	14	767
G21	2,8	137	1.317	2.251	3,4	14	15	69	32.406	2.928	1.018	29	631	4.078	27	16	779
G22	6,8	122	2.205	2.214	4,7	10	12	51	18.736	2.076	714	18	357	8.084	27	13	495
G23	4,0	116	1.262	1.890	4,1	11	14	47	21.335	2.291	711	21	424	5.547	21	16	538
G24	8,4	160	3.321	3.193	6,3	12	15	54	25.211	2.704	890	23	550	9.328	38	15	685
G25	9,4	143	2.773	3.498	6,2	14	16	60	25.720	2.974	1.027	25	590	10.270	32	15	668
R1	0,1	10	626	918	0,2	12	21	16	27.860	2.751	444	25	408	367	21	18	72
R2	0,1	9	649	545	0,1	10	20	14	28.946	2.744	326	22	400	358	16	17	72
R3	5,9	16	8.027	2.077	5,2	11	16	311	30.981	2.437	630	21	493	7.674	48	13	475
R4	1,0	18	1.513	935	2,1	11	19	21	29.921	2.778	668	26	431	1.759	27	17	583
R5	1,5	19	4.697	970	3,0	10	21	34	33.116	3.025	580	25	448	2.134	62	18	551
R6	3,6	105	3.965	2.481	2,9	11	19	55	28.601	2.705	582	22	611	4.027	54	18	642
R7	4,8	140	2.193	1.271	1,9	16	17	78	28.330	2.011	795	27	488	7.697	27	17	445
R8	11,8	192	5.537	3.768	11,1	20	18	112	37.114	2.583	1.155	29	719	11.258	87	18	1.694
R9	6,2	145	3.950	5.417	5,9	18	22	76	32.889	3.595	1.108	32	797	5.777	60	22	987
R10	3,8	160	4.383	3.745	3,1	15	33	76	30.665	3.853	843	31	680	4.374	68	38	592
R11	7,3	125	4.958	3.954	7,0	15	17	68	34.018	3.489	1.192	28	663	7.584	48	18	924
R12	4,9	124	5.105	4.036	4,9	16	22	102	39.019	3.744	1.033	34	738	5.471	74	25	1.029
R13	5,8	137	5.425	4.475	5,2	16	20	222	38.069	3.653	1.077	33	694	6.302	77	23	1.010
R14	10,0	137	3.865	3.723	8,2	16	19	75	33.385	3.398	1.240	29	750	11.871	47	20	985
R15	5,0	116	1.717	3.364	4,3	18	19	71	35.769	3.586	981	33	657	5.777	30	23	911
R16	5,9	156	3.173	5.432	5,3	18	20	76	35.435	3.918	1.264	33	674	6.788	48	23	1.003
R17	2,9	114	349	1.522	3,0	13	24	60	28.607	2.935	711	36	814	3.222	20	32	554
C1	2,8	186	1.240	3.215	4,3	12	15	41	22.977	2.693	785	20	532	3.254	24	18	687
C2	3,1	105	2.907	4.713	3,7	12	31	44	23.681	2.985	643	32	738	3.873	51	21	582
C3	4,5	109	4.189	3.011	3,6	11	20	48	19.725	2.395	689	18	465	4.826	56	13	583
C4	9,5	45	11.762	2.395	12,5	15	19	59	39.207	3.195	1.167	26	482	15.533	172	18	1.794
C5	3,9	120	2.610	3.678	3,7	12	25	58	24.780	3.029	627	27	689	4.566	41	17	693
C6	3,4	93	3.762	2.015	2,7	10	20	35	20.338	2.434	590	19	482	3.295	53	17	422
C7	2,8	91	2.702	2.972	3,3	10	24	46	21.273	2.693	481	22	757	2.925	43	18	596
C8	2,9	95	2.891	3.022	3,2	10	24	46	20.201	2.503	517	21	710	3.066	47	17	558
C9	4,2	100	4.141	2.974	3,9	10	26	43	21.364	2.526	544	24	708	3.838	60	19	588
<i>Lecho vivo</i>																	
G1	3,2	113	432	910	1,2	14	14	109	19.747	1.412	1.205	20	396	2.644	13	15	212

G2	3,8	100	474	601	2,1	12	12	46	21.064	1.089	1.303	18	358	3.598	13	15	342
G3	3,7	180	908	549	1,2	12	11	329	22.189	1.114	962	20	378	3.007	16	12	270
G4	8,8	180	1.149	3.132	5,8	32	17	361	28.782	1.988	4.660	47	585	7.391	27	19	593
G5	4,1	197	575	504	1,2	13	12	223	26.245	1.198	736	22	462	3.599	14	13	309
G6	4,4	126	2.244	1.022	1,8	19	17	244	31.657	1.855	1.542	36	518	3.579	34	18	329
G7	3,4	132	1.138	848	2,5	17	16	200	27.020	1.672	1.501	33	451	4.589	23	18	343
G8	3,4	110	719	1.009	2,7	11	18	53	26.541	3.065	712	28	538	3.909	17	22	354
G9	4,3	100	655	2.235	2,9	11	16	35	19.156	2.696	702	24	548	5.983	21	21	303
G10	2,6	92	233	1.393	1,7	11	12	46	21.387	2.412	545	25	513	3.942	12	13	269
G11	6,7	105	801	2.280	4,3	14	19	59	39.565	3.076	1.124	31	636	6.940	21	21	942
G12	4,1	88	499	1.777	4,4	13	15	54	29.017	2.778	840	27	575	4.246	12	18	635
G13	4,4	125	486	2.318	3,0	14	16	103	33.253	2.892	843	32	723	5.083	19	20	695
G14	2,8	104	377	1.751	3,4	14	15	50	33.853	2.862	933	30	639	3.922	12	17	781
G15	2,5	118	866	1.872	2,7	12	21	51	32.584	3.049	806	30	635	3.584	27	25	640
G16	7,6	161	2.881	3.255	6,7	13	16	61	27.353	2.869	1.116	25	591	8.816	35	18	706
G17	1,7	129	218	1.184	2,4	12	17	39	28.185	2.606	666	25	579	2.378	12	20	522
G18	2,9	106	304	1.355	2,7	13	18	50	33.025	2.656	740	29	622	3.582	13	20	649
G19	2,3	102	346	1.499	3,0	14	18	47	35.642	2.937	864	33	632	3.364	14	19	709
G20	2,6	156	237	1.284	2,5	13	20	61	33.697	2.767	680	31	614	3.490	15	25	608
G21	2,0	92	129	975	1,8	12	16	54	24.534	2.490	552	24	551	2.285	10	18	463
G22	1,9	67	193	891	2,4	8	10	34	20.390	1.935	456	20	419	2.531	7	12	409
G23	2,0	77	149	893	2,7	9	11	35	25.326	2.032	546	23	471	2.785	6	13	465
G24	2,0	65	224	1.057	3,2	10	13	27	22.784	2.341	705	22	515	2.640	9	15	436
G25	2,4	78	324	1.158	2,9	9	12	49	24.535	2.497	571	23	557	3.005	10	14	418
R1	0,1	18	904	434	0,1	11	23	18	37.278	3.277	330	27	483	309	18	19	81
R2	0,7	15	1.649	522	0,3	10	22	14	31.087	2.902	296	26	400	1.125	27	19	88
R3	8,2	59	12.671	1.542	4,3	15	19	81	34.753	2.899	692	27	465	10.511	173	17	619
R4	3,2	23	10.310	1.365	2,6	10	21	23	34.266	3.193	615	28	467	5.433	146	19	635
R5	0,7	20	1.592	630	2,3	10	22	19	35.946	3.337	528	28	482	1.677	25	18	619
R6	1,3	23	8.966	1.523	4,4	13	20	20	29.753	2.616	1.233	28	460	2.568	115	20	830
R7	3,3	85	1.531	1.709	2,4	10	19	49	28.013	2.716	417	26	727	3.164	26	17	567
R8	4,1	115	3.591	5.159	5,2	16	28	59	31.304	3.690	954	32	989	3.607	61	26	912
R9	4,7	85	1.446	4.053	3,9	14	22	56	33.905	4.047	886	32	728	3.696	28	24	760
R10	4,1	147	3.125	4.603	4,6	16	23	85	32.557	4.054	1.052	32	798	4.998	51	25	723
R11	10,9	174	3.440	6.098	9,0	18	10	83	37.289	3.852	1.855	28	606	10.606	40	12	1.350
R12	3,9	95	1.046	2.595	7,0	17	20	58	39.933	3.268	1.516	38	712	4.413	22	24	1.087
R13	3,6	107	862	3.361	5,2	16	22	57	40.213	3.645	1.022	36	713	4.995	22	25	1.038
R14	4,6	90	1.850	2.997	5,0	12	19	43	25.852	3.166	823	23	573	5.312	26	19	673
R15	4,2	104	1.848	3.310	5,3	15	21	56	36.510	3.522	1.061	34	709	4.584	33	24	975
R16	3,2	100	537	2.492	4,0	17	19	49	31.106	3.235	1.007	33	645	3.423	14	20	865
R17	4,1	118	348	3.874	3,3	17	19	60	28.578	3.629	946	39	856	5.243	23	24	520
C1	6,7	168	5.579	1.163	2,3	14	14	98	28.353	1.898	686	28	481	10.282	66	17	462
C2	3,2	231	1.122	1.819	5,0	12	13	53	27.583	2.288	765	24	532	3.916	18	15	805
C3	3,1	119	2.491	3.822	4,7	13	37	48	18.652	2.399	454	30	1.111	3.634	50	20	642
C4	3,8	110	4.669	5.346	4,6	9	44	61	19.855	3.019	407	32	1.251	4.631	74	19	688
C5	3,6	148	2.767	5.043	7,1	13	63	57	22.207	3.058	689	39	1.575	4.784	57	20	888
C6	6,4	197	8.727	5.604	7,7	9	38	59	22.070	2.354	415	21	839	7.022	128	15	911
C7	5,4	144	7.741	2.693	6,8	11	27	58	23.684	2.387	545	24	805	4.071	105	18	781
C8	4,6	105	10.539	2.704	5,4	8	36	36	21.741	2.145	313	28	526	4.211	136	17	582
C9	3,1	93	3.735	2.754	3,7	8	20	45	17.753	2.346	393	19	560	2.824	54	15	490

En la Fig. 37 se representa la variación de los contenidos de Pb y As en la cuenca hidrográfica estudiada, tanto en lecho vivo como en llanura de inundación, ya que son los metales que presentan mayores concentraciones con respecto a los valores establecidos en las normativas aplicadas. Por ello, sobre la Fig. 37 se comparan los valores obtenidos de dichos metales con los límites establecidos por las normativas andaluza y holandesa (Mendoza et al., 2020, 2019).

En los tres cauces, Grande, Renegadero y Campana, prácticamente todas las muestras recogidas presentan valores para estos dos elementos que se sitúan por encima de los NGR en los dos ambientes sedimentarios, aunque las concentraciones máximas de Pb y As se registran en la proximidad de las antiguas explotaciones mineras abandonadas y se extienden aguas abajo, en ambos casos con mayor intensidad en la llanura de inundación.

El Pb presenta en ambos ambientes sedimentarios grandes picos de concentración no coincidentes, lo que indica su escasa movilidad, distribuyéndose en el lecho vivo de forma más homogénea y observándose un aumento en contenidos hacia la cola del embalse del Rumblar (muestras G23 a G25). En el caso del As, presenta una menor variabilidad espacial que el Pb, siendo la respuesta similar en ambos ambientes sedimentarios, aunque de menor intensidad en el lecho vivo.

Otra evidencia de la baja movilidad del Pb es lo que se observa en las muestras iniciales en el río Renegadero (R1 – R6), donde las muestras R1 y R2 localizadas aguas arriba de cualquier influencia minera presentan una concentración de Pb muy baja. Sin embargo, la muestra R3 situada aguas debajo de los indicios mineros presenta elevadas concentraciones de Pb en ambos ambientes sedimentarios. En las muestras R4, R5 y R6, ya más alejadas de las labores mineras, de nuevo disminuye la concentración en Pb.

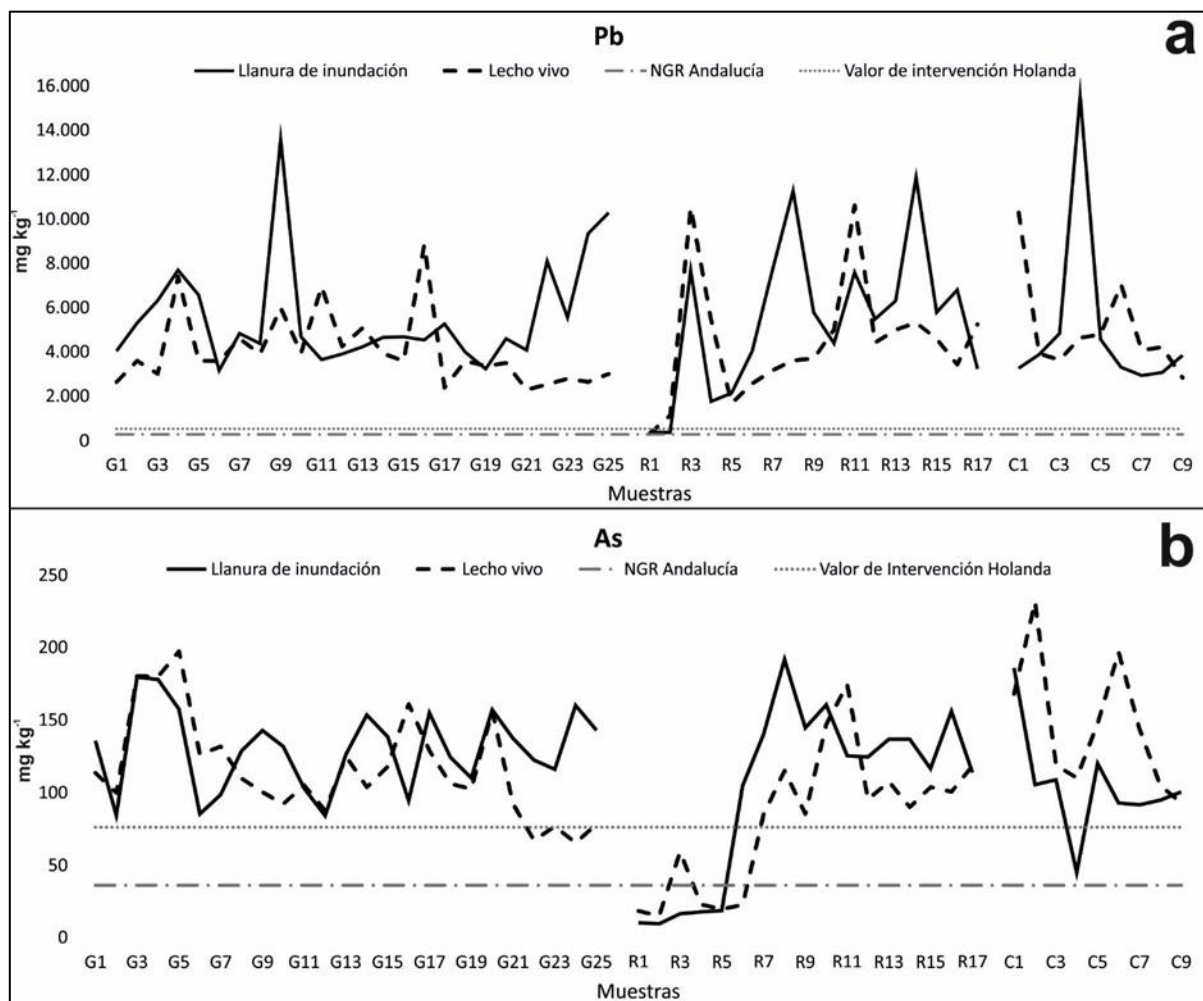


Figura 37: Distribución de la concentración (mg kg^{-1}) de Pb y As en la llanura de inundación y en el lecho vivo de los ríos Grande, Renegadero y Campana, indicando los niveles genéricos de referencia para suelos de la Junta de Andalucía y holandesa

En la Tabla 7 se presentan los principales parámetros estadísticos para los metal(oid)es estudiados en las muestras tomadas en la llanura de inundación, así como los NGR establecidos por el gobierno regional andaluz y la normativa holandesa. En **negrita** aparecen destacados aquellos valores que superan estos límites de referencia. Destacan los valores medios obtenidos para las concentraciones de Pb y As, que sobrepasan claramente el NGR de Andalucía y la norma holandesa. Así mismo la norma holandesa, al ser esta más restrictiva para el Ba, también se supera el valor de intervención establecido para Ba (Mendoza et al., 2020).

Los valores máximos y mínimos, media, mediana, desviación estándar, varianza, kurtosis y asimetría de las concentraciones de Pb, As y Ba (metal(oid)es con una alta incidencia contaminante respecto a los valores marcados por las normativas) se presentan en la Tabla 7. Los valores de la media y la mediana no resultan coincidentes; además, las desviaciones estándar y las varianzas son elevadas, lo que junto con una curtosis y asimetría positiva debido

a la presencia de valores extremos indicaría un alto grado de heterogeneidad y dispersión (Mendoza et al., 2020).

Tabla 7: Descripción estadística de la concentración de metales: mínimo, máximo, media, mediana, rango, desviación estándar (unidad de los datos mg kg^{-1}), varianza, asimetría y curtosis. Se indica el Factor de Enriquecimiento referido tanto al valor de fondo de la corteza de Clarke como a los valores de fondo de las rocas ácidas. También se incluyen los (NGR) recogidos por el gobierno de la Junta de Andalucía y los valores de intervención para suelos de la normativa holandesa, las concentraciones que superan dichos valores se encuentran en negrita.

Elemento	Min.	Max.	Media	Mediana	Rango	Desv. Estándar	Varianza	Asimetría	Curtosis	Valores Corteza Clarke	Valores Rocas Ácidas
Ag	0	12	5	4	12	3	7	0,78	0,33	0,10	0,15
As	9	192	116	124	182	44	1.978	-0,92	0,71	5	2
Ba	349	11.762	2.622	1.717	11.414	2.203	4.852.462	1,85	4,92	260	830
Ca	545	5.432	2.472	2.395	4.887	1.243	1.544.183	0,42	-0,39	36.300	-
Cd	0	12	4	4	12	2	5	1,69	4,92	0,15	0,10
Co	10	31	14	14	21	4	13	2,09	8,31	23	5
Cr (III-VI)	11	33	18	18	22	5	23	0,83	1,09	200	25
Cu	14	432	90	63	418	85	7.196	2,62	6,72	70	30
Fe	18.736	39.207	28.724	28.607	20.471	5.308	28.173.431	0,03	-0,79	50.000	-
Mg	1.049	3.918	2.704	2.778	2.869	705	497.429	-0,69	0,15	20.900	-
Mn	326	4.492	999	894	4.166	611	373.780	4,08	21,61	1.000	600
Ni	18	46	27	26	28	5	29	0,74	1,44	80	8
P	357	814	583	590	457	115	13.332	0,03	-0,98	1.180	700
Pb	358	15.533	5.452	4.646	15.175	3.010	9.061.307	1,36	2,40	16	2
Sr	13	172	42	31	159	28	759	2,66	10,77	300	300
V	10	38	18	17	27	5	25	1,66	4,97	150	40
Zn	72	1.794	659	596	1.723	318	101.411	1,36	3,94	132	60

Elemento	Factor Enriquec. (Clarke)	Factor Enriquec. (Rocas Ácidas)	Niveles Genéricos de Referencia (NGR) en Andalucía			Valor de intervención para suelos de la normativa holandesa
			Industrial	Urbano	Otros	
Ag	94	37	-	-	-	-
As	47	93	40	36	36	76
Ba	20	3,79	10.000	10.000	10.000	625
Ca	0,14	-	-	-	-	-
Cd	54	48	750	75	25	13

Co	1,24	3,39	250	25	24	190
Cr (III-VI)	0,18	0,87	10.000-100	10.000-20	10.000-20	180-78
Cu	2,60	3,60	10.000	3.130	595	190
Fe	1,16	-	-	-	-	-
Mg	0,26	-	-	-	-	-
Mn	2,02	2,00	-	-	-	-
Ni	0,68	4,04	10.000	1.530	1.530	100
P	1	1	-	-	-	-
Pb	689	3.272	2.750	275	275	530
Sr	0,28	0,17	-	-	-	-
V	0,24	0,54	3.650	365	50	-
Zn	10	13	10.000	10.000	10.000	720

En la Fig. 38, 39 y 40 se representan los histogramas, gráficos de cajas y bigotes y normalidad para las concentraciones de Pb, As y Ba, respectivamente, en las muestras tomadas en el lecho y en la llanura de inundación (Mendoza et al., 2020).

Para el Pb, los histogramas son similares en los dos ambientes sedimentarios, con asimetría hacia la derecha por los valores extremos, siendo la frecuencia de estos valores extremos más elevada en la llanura de inundación. También los diagramas de cajas y bigotes son similares en ambas situaciones, observándose numerosos valores extremos, que en el caso del lecho vivo serían las muestras G16, R3, R11 y C1 y para la llanura de inundación serían las muestras G9, R8, R14 y C4. Además, se muestra una distribución lognormal, como se aprecia en los gráficos Q/Q de la Fig. 38.

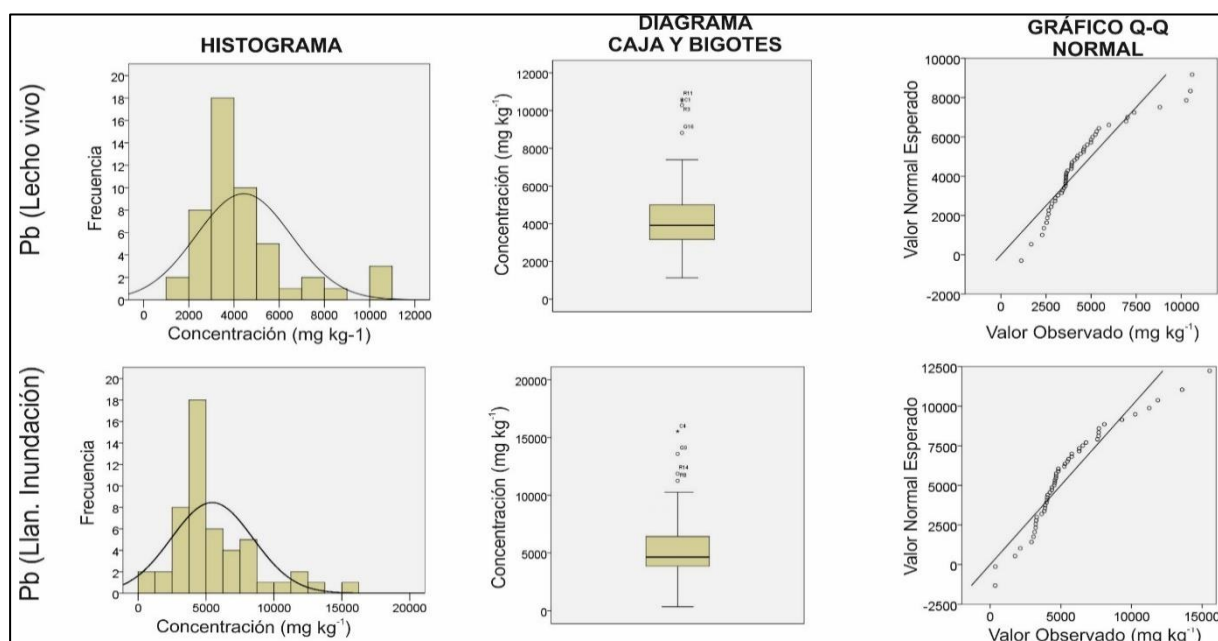


Figura 38: Estadística univariante: Histograma, diagrama de caja y bigotes y gráfico Q-Q normal para la concentración de Pb en los sedimentos de la cuenca de río Grande

En el caso del As (Fig. 39), el histograma del lecho es simétrico, pero no el de la llanura, que presenta dos familias de valores. Los diagramas de cajas y bigotes son similares en ambos grupos de sedimentos, con valores extremos inferiores referidos a la cabecera del río Renegadero (R1 – R6), respecto a valores extremos superiores que únicamente se dan el lecho vivo por las muestras G5, C2 y C6. La distribución es normal, tal como se aprecia en los gráficos Q/Q de normalidad, salvo para los valores bajos, que corresponde a cabecera de río Renegadero.

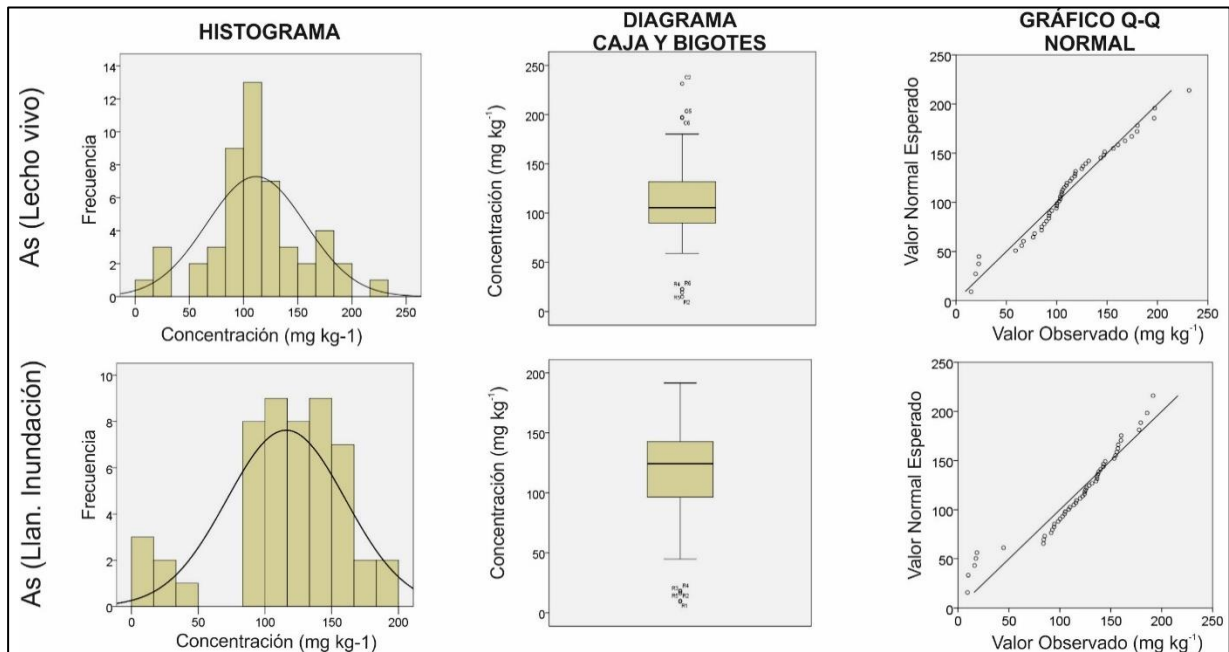


Figura 39: Estadística univariante: Histograma, diagrama de caja y bigotes y gráfico Q-Q normal para la concentración de As en los sedimentos de la cuenca de río Grande

En el análisis estadístico univariante del Ba (Fig. 40) los histogramas para ambos ambientes son asimétricos hacia la derecha, con un cambio brusco de frecuencias entre las concentraciones inferiores con respecto a las concentraciones superiores para el lecho vivo, siendo este cambio más gradual para la llanura de inundación. Los gráficos de cajas y bigotes se presentan numerosos valores extremos en el lecho vivo (muestras R3, R4, R6, C6, C7 y C8), destacando la poca distancia del cuartil inferior de la caja respecto al extremo inferior en ambos ambientes sedimentarios. Se define tanto para los valores obtenidos en muestras de lecho como en llanura de inundación una distribución lognormal.

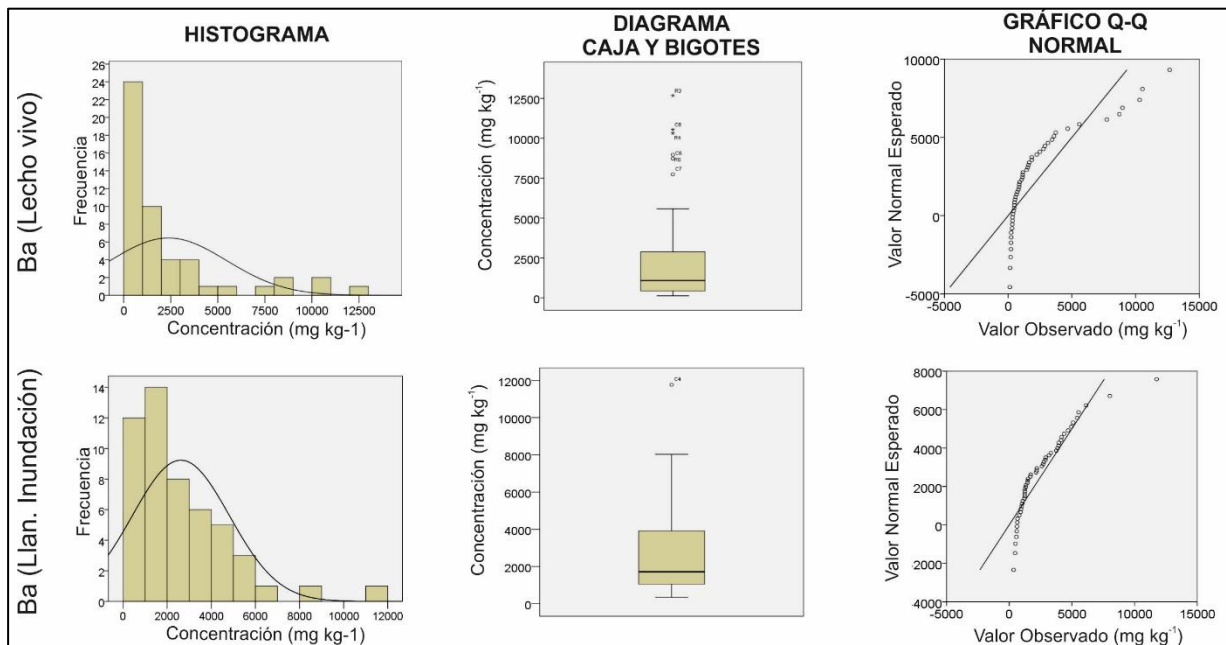


Figura 40: Estadística univariante: Histograma, diagrama de caja y bigotes y gráfico Q-Q normal para la concentración de Ba en los sedimentos de la cuenca de río Grande

En busca de poder relacionar los metales más afines mediante un análisis estadístico de las concentraciones obtenidas para los diferentes metales, se ha recurrido a la estadística multivariante, realizando un análisis de componentes principales con rotación VARIMAX, tanto para las muestras de sedimento obtenidas en el lecho vivo como en la llanura de inundación. La varianza total explicada para cuatro componentes es de un 80,2 % en el lecho vivo y de un 83,1 % en la llanura de inundación.

En el lecho vivo (Tabla 8a) se identifican las siguientes agrupaciones: la componente 1, que representa el 21,9 % de la varianza e incluye a Mn, Co, Cu y As, elementos asociados a las mineralizaciones de esta cuenca minera. La componente 2, que representa el 20,35% de la varianza y está integrada por Fe, Mg, V, Ni y Zn, incluye elementos relacionados de forma natural con el suelo y elementos relacionados con las mineralizaciones de esta cuenca que presentan una baja concentración. La componente 3, que representa el 19,6 % de la varianza y está asociada a P, Cr, Ca y Cd, componentes naturales de rocas y suelos. Por último, la componente 4, que representa el 18,4 % de la varianza y agrupa a Ba, Sr, Pb y Ag, por lo que se asocia a la paragénesis mineral del entorno estudiado y, por tanto, a la actividad minera realizada (Mendoza et al., 2020).

En el caso de la llanura de inundación (Tabla 8b) los grupos obtenidos son los siguientes: la componente 1 (27,9 % de la varianza) agrupa a Ba, Sr, Cd, Pb, Zn y Ag, todos elementos de

la paragénesis mineral y, por tanto, con influencia antropogénica ligada a la minería; la componente 2 (23,1 % de la varianza), integrada por Co, Mn, Cu, Ni y Fe, también asociados a las mineralizaciones de esta cuenca minera; la componente 3 (19,8 % de la varianza), compuesta por V, Mg, Cr y P, elementos que están presentes en la matriz de las rocas; y la cuarta componente, que representa el 12,3 % de la varianza y agrupa a Ca y As. En ambos contextos sedimentarios el Pb aparece asociado a Ba, Sr y Ag (Mendoza et al., 2020).

Tabla 8: Análisis de Componentes Principales de la concentración de elementos en el lecho vivo (a) y en la llanura de inundación (b) de los ríos del distrito minero

a) Lecho vivo					b) Llanura de Inundación				
Variable	Componente				Variable	Componente			
	1	2	3	4		1	2	3	4
Mn	0,860	0,233	-0,113	-0,002	Ba	0,919	-0,055	0,143	-0,113
Co	0,855	0,413	-0,023	-0,019	Sr	0,893	-0,047	0,261	-0,164
Cu	0,822	-0,260	-0,125	-0,099	Cd	0,890	0,181	-0,038	0,270
As	0,667	-0,292	0,350	0,054	Pb	0,825	0,218	-0,251	0,273
Fe	0,130	0,866	-0,251	0,096	Zn	0,784	0,200	0,259	0,230
Mg	-0,214	0,837	0,308	0,127	Ag	0,769	0,283	-0,214	0,421
V	-0,037	0,755	0,313	-0,139	Co	0,176	0,928	0,097	0,197
Ni	0,451	0,675	0,327	-0,106	Mn	0,124	0,917	-0,186	0,115
Zn	0,117	0,609	0,426	0,395	Cu	0,108	0,884	-0,111	0,121
P	-0,016	0,186	0,943	-0,022	Ni	-0,049	0,842	0,443	0,112
Cr	-0,200	0,029	0,860	0,161	Fe	0,358	0,527	0,508	-0,147
Ca	0,182	0,280	0,783	0,356	V	-0,042	0,215	0,820	0,037
Cd	0,245	0,277	0,579	0,552	Mg	0,210	-0,038	0,819	0,143
Ba	-0,209	-0,059	0,097	0,875	Cr	-0,052	-0,186	0,786	-0,087
Sr	-0,214	-0,033	0,172	0,842	P	0,068	0,144	0,657	0,596
Pb	0,468	0,140	0,047	0,727	As	0,100	0,374	-0,099	0,845
Ag	0,641	0,070	0,105	0,667	Ca	0,414	-0,030	0,431	0,692
% Var	21,92%	20,25%	19,56%	18,42%	% Var	27,91%	23,05%	19,79%	12,31%

6.3. Evaluación del contenido de metal(oid)es

A partir de los valores de los contenidos en metal(oid)es presentes en los sedimentos, se han calculado los factores e índices medioambientales para una valoración de la contaminación ejercida por la minería en el medio natural (Mendoza et al., 2020).

En el caso del Factor de Enriquecimiento (EF), de los 17 metal(oid)es analizados, para los metal(oid)es As, Ag, Cd, Ba, Pb y Zn presentan valores (> 10) definidos como incidencia muy severa en relación a los valores de fondo geoquímico de la corteza establecidos por Clarke, incrementándose el valor 70 veces más con respecto al valor 10 para el caso del Pb. Cuando se utilizan como referencia los valores de fondo geoquímico para rocas ácidas se mantiene todos los metal(oid)es, con valores > 10 , menos el Ba, y en este caso el Pb supera dicho valor en 327 veces. Por lo tanto, se determina que hay una influencia antropogénica debida a la minería muy severa (Tabla 7).

El factor de contaminación (CF) presenta valores muy elevados para As, Ag, Cd, Pb y Zn con valores de 74, 26, 37, 2.216 y 10, respectivamente. Hay que destacar el caso del Pb, que es la mena principal de la cuenca minera, presenta un valor 30 veces mayor que para el resto de metal(oid)es. Además, alcanzan también valores significativos otros elementos como Ba, Co, Cu, Mn y Ni los cuales su valor es de 2,9, 2,6, 2,5 1,5 y 3,5; respectivamente.

Los valores obtenidos para el índice de geoacumulación (Igeo) muestran un nivel de contaminación extremadamente alto en el caso del As, Ag, Cd y Pb, con valores de 5,6, 4,1, 4,6 y 10,5; respectivamente. El Zn, con un valor de 2,8, hace que se considere que los sedimentos presentan un nivel de moderado a fuerte de contaminación en este elemento. A ello se suman niveles moderados de contaminación por Co, Ni, Cu y Ba, con valores de 0,8, 1,2, 0,7 y 0,9; respectivamente.

El potencial de riesgo ecológico (Eri) calculado para V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Cd y Pb, es de 1, 2, 1, 13, 18, 12, 10, 743, 1.123 y 11.081, respectivamente, destacando un riesgo muy elevado para As, Cd y Pb con respecto al resto de metal(oid)es estudiados. Considerando el conjunto de los elementos analizados, se obtiene un potencial de riesgo ecológico (RI) de 13.006, por lo que se considera que es muy alto en la zona estudiada.

En la Fig. 41 se da una visión de la evolución del potencial de riesgo ecológico (RI) a lo largo del cauce de los ríos Grande, Renegadero y Campana. Todas las muestras en ambos ambientes sedimentarios toman valores superiores a 600 lo que indica que el potencial de riesgo ecológico es muy alto. Destaca que la variabilidad entre muestras es gradual, aunque los valores extremos en algunas muestras ocasionan cambios de valor muy radicales. Estos valores extremos son más numerosos en llanura de inundación e incluso con valor relativo mayor, alcanzando valores cercanos a 37.000 en las muestras G9 y C4. En el lecho vivo de río Grande se localizan valores más bajos al inicio y al final del cauce, en cambio, sucede todo lo contrario en la llanura de inundación. En la cabecera de río Renegadero se observa un ascenso gradual aguas abajo en ambos ambientes sedimentarios hasta encontrar una influencia minera importante, aunque en este avance se intercambian algunos valores extremos. Finalmente, en río Campana no se aprecia una evolución que presente grandes cambios a excepción de algunos valores, como C4 para llanura de inundación y C1 en lecho vivo (Mendoza et al., 2020).

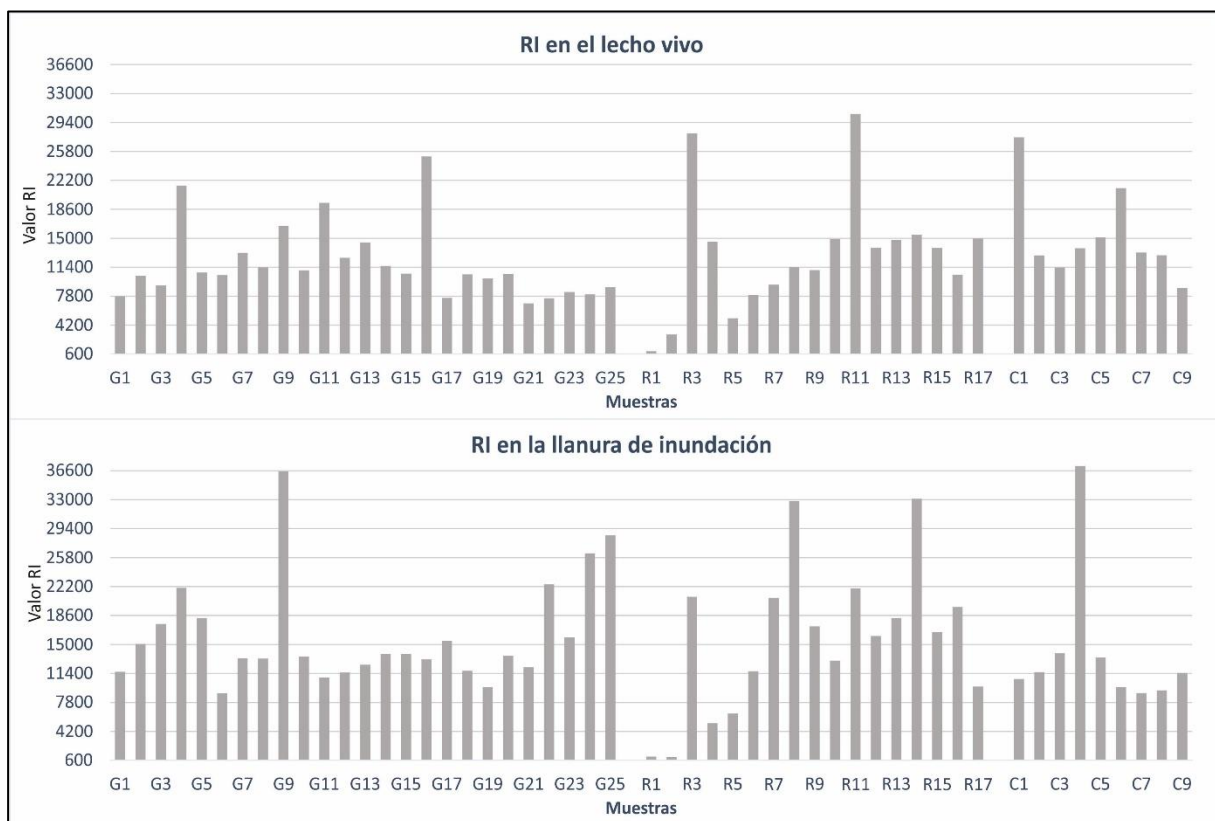


Figura 41: Distribución del potencial RI en el lecho vivo y la llanura de inundación de los ríos del distrito minero

El índice de carga de contaminación (PLI) obtenido para el conjunto de todos los metal(oid)es en toda la cuenca de río Grande es de 2,8, indicativo de un alto deterioro de la calidad ambiental de esta zona minera. Este índice, estimado para cada muestra tanto en la llanura de inundación como en el lecho vivo (Fig. 42), indica que en ambos ambientes la totalidad de las muestras de sedimento analizadas están contaminadas (PLI >1). En el lecho vivo, aunque hay una amplia variación, los máximos se observan en el tramo central de los tres cauces (Grande, Renegadero y Campana), disminuyendo hacia la parte baja del río Grande, que es la zona más alejada de la actividad minera. Para la llanura de inundación hay altos valores de PLI en los tramos medio y bajo de Renegadero, con valores entre 3 y 4, que podrían estar asociados a los arrastres debidos a episodios de grandes avenidas y formación de amplias barras en el cauce. En el río Campana aparecen valores mayores para PLI en lecho vivo, entre 2 y 4, que en la llanura de inundación, entre 2 y 3. Hay que destacar que, aunque los valores se mantienen entre 2 y 3 en los sedimentos del río Grande, se observa un máximo en la muestra G4 (al igual que en el lecho vivo) y en las muestras G24 y G25, localizadas en la cola del embalse del Rumblar (Mendoza et al., 2020).

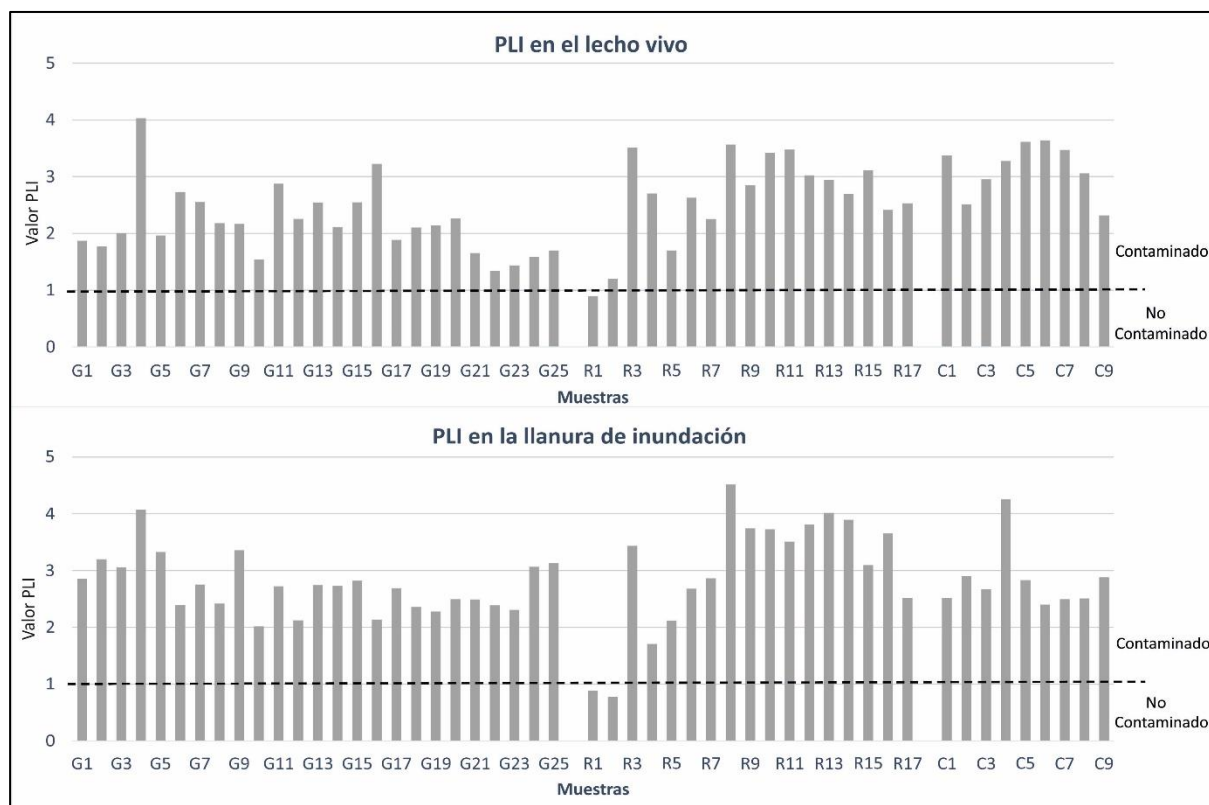


Figura 42: Distribución del potencial RI en el lecho vivo y la llanura de inundación de los ríos del distrito minero

En la Fig. 43 se presentan los mapas de variación espacial de Pb y As en toda la cuenca de río Grande. Para el caso del Pb, en el lecho vivo se aprecian anomalías positivas en los cauces de Renegadero y Campana, claramente relacionados con las labores mineras (Fig. 43a), mientras que en la llanura de inundación las anomalías son más extensas y menos intensas, ya que en el lecho vivo se dan concentraciones mayores y de forma puntual con respecto a la llanura de inundación, localizándose aguas abajo en el tramo final del Renegadero y parte media del río Grande (Fig. 43b) (Mendoza et al., 2020).

Las anomalías positivas para el contenido en As de los sedimentos del lecho vivo se observan en la parte alta del río Grande y en todo el río Campana, con unos valores intermedios en los tramos finales del río Renegadero y de río Grande (Fig. 43c). En la llanura de inundación, el As (Fig. 43d) presenta una fuerte anomalía en todo el río Grande, así como en los tramos medio y bajo del río Renegadero, y de menor intensidad en el Campana (Mendoza et al., 2020).

En las Fig. 43e y Fig. 43f se representa la distribución espacial de los valores del índice PLI, que muestran un comportamiento similar ante la contaminación en ambos ambientes sedimentarios, presentando los valores más altos en el tramo medio y alto del río Grande y en los tramos bajos del Renegadero y Campana, con mayor intensidad y extensión en la llanura de inundación (Mendoza et al., 2020).

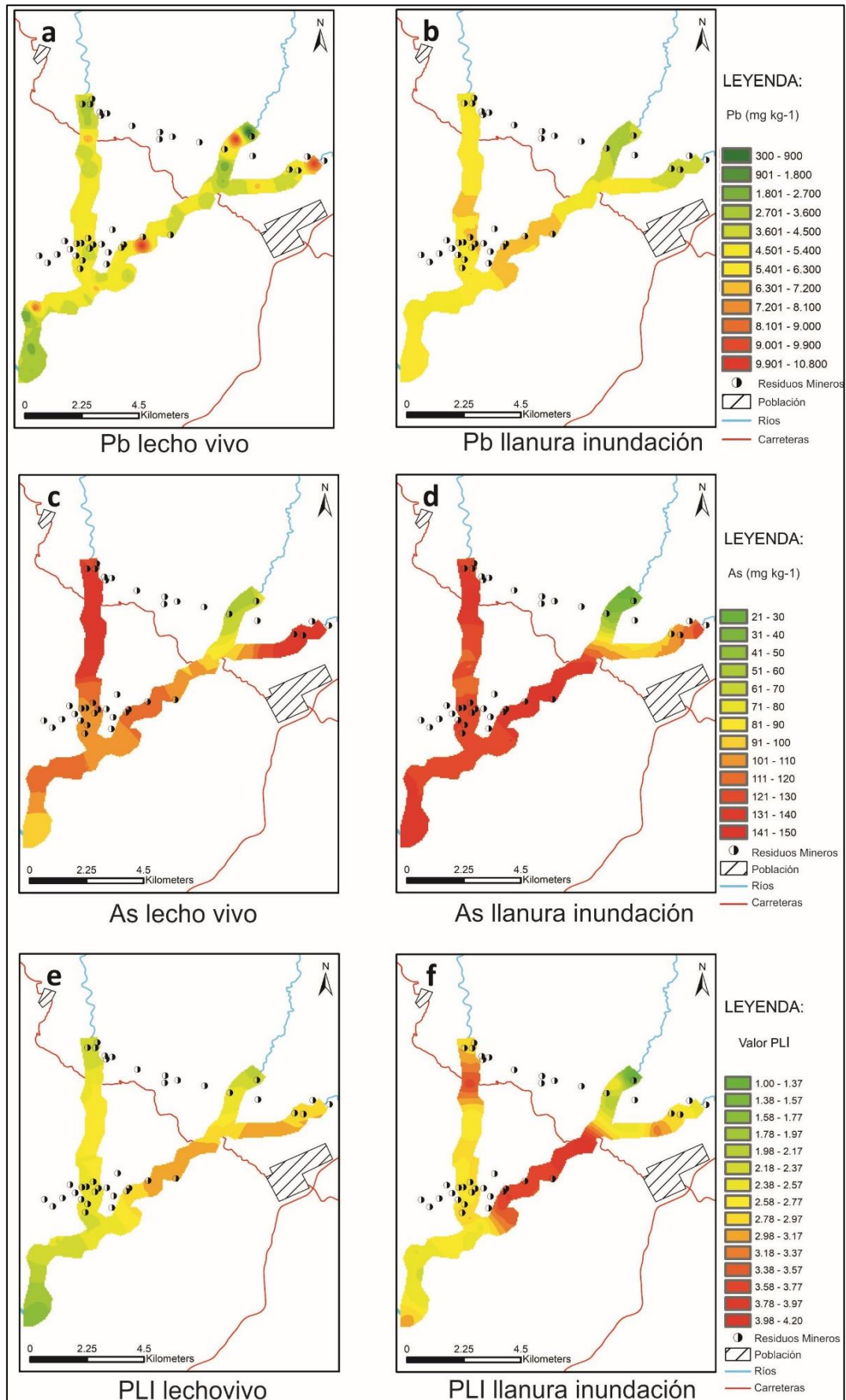


Figura 43: Variación espacial de los contenidos de Pb y As y los valores del Índice de Carga de Contaminación (PLI) en el lecho vivo y la llanura de inundación en los ríos del distrito minero



Universidad de Jaén

7. Dispersión de metal(oid)es en las aguas de la cuenca de río Grande y su influencia en el embalse del Rumblar

7. DISPERSIÓN DE METAL(OID)ES EN LAS AGUAS DE LA CUENCA DE RÍO GRANDE Y SU INFLUENCIA EN EL EMBALSE DEL RUMBLAR

La campaña de aguas se realizó aguas abajo de principales explotaciones mineras del antiguo distrito de La Carolina. El estudio se extiende hasta el embalse del Rumblar, donde finaliza su curso el río Grande. Se estudia la variabilidad espacial de los contenidos en metal(oid)es, mayoritarios y otros parámetros físico-químicos en los cauces en el sector sur de la cuenca minera mediante la caracterización físico-química de las aguas.

Tanto el río Grande como sus principales afluentes, el Renegadero y la Campana, recogen las aguas del distrito minero de La Carolina. Estas aguas terminan llegando al embalse del Rumblar que servirán de abastecimiento a diferentes poblaciones de Jaén, tales como Baños de la Encina, Guarromán y Bailén, entre otras. Las aguas que discurren por los cauces tienen su procedencia en la escorrentía superficial y en los drenajes de mina. Bajo estas consideraciones se ha realizado dos campañas hidroquímicas para periodos hidrológicos muy contrastados. Una campaña se realiza en periodo de aguas altas (primavera), y donde los aportes de la escorrentía son más elevados. La otra campaña tiene lugar en época de estiaje (aguas bajas) donde disminuyen los aportes por escorrentía considerablemente. En general, los aportes de los drenajes mineros se mantienen prácticamente constantes en ambos periodos.

El diseño de la red de muestreo ha seguido una estructura similar a la desarrollada para la caracterización geoquímica de los sedimentos. Los puntos de muestreo seleccionados para aguas se hicieron coincidir con ubicaciones en las que también se tuviese información referida al contenido metálico de los sedimentos del cauce. Debido a este motivo se ha respetado el mismo nombre de las muestras tanto en el muestreo en sedimentos como en aguas, la letra G, R y C sería la inicial del nombre de los ríos Grande, Renegadero y Campana, respectivamente. Respecto al número este va aumentando conforme se avanza aguas abajo del curso de los ríos. Además de las muestras coincidentes en sedimentos y aguas, se han recogido muestras de aguas en el embalse del Rumblar (E1 y E2) y en un piezómetro de la presa de la Aquisgrana (AQ). En la Fig. 33 se encuentra la localización de cada muestra.

La caracterización físico – química se recoge en la Tabla 9. Se señalan los parámetros medidos in situ sobre las aguas superficiales de los ríos: conductividad eléctrica (CE), temperatura (T), pH, potencial redox (Eh) y oxígeno disuelto (O₂), para periodos de aguas bajas y de aguas altas.

En relación a la conductividad eléctrica (CE), se obtiene valores muy superiores en el periodo de aguas bajas con respecto al periodo de aguas altas para los mismos puntos de muestreo. Esto se asocia al considerable aumento del grado de mineralización de las aguas en todos los ríos en momentos de estiaje. El caudal de los cauces se reduce drásticamente en estiaje, incluso se llega a secar por completo en algunos tramos, mientras que los aportes de los socavones mineros, que son muy ricos en sulfatos, se mantienen constantes todo el año. Además, la cuenca se desarrolla sobre materiales paleozoicos (filitas y cuarcitas) con escasos aportes de aguas subterráneas.

En aguas altas la mineralización es débil debido al aumento de aporte de aguas superficiales que diluyen los drenajes de procedencia minera, haciendo que los valores registrados sean solo algo más altos que los medidos en las aguas del embalse del Rumblar, tanto en la cortina de este (E1) como en la orilla de uno de sus márgenes (E2).

Los valores de pH suelen ser neutro – alcalino por lo que no se genera acidez. Existe un ambiente oxidante con valores de oxígeno disuelto por encima de 6,5 mg L⁻¹ y un potencial redox en torno a 200 mV. Destacar que el valor medio de oxígeno disuelto es algo más elevado en aguas altas. En cambio, el valor medio de potencial redox se sitúa algo más alto en aguas bajas. En el caso de las aguas del embalse del Rumblar, el valor de potencial redox es ligeramente más inferior con respecto al curso de los ríos. Por el contrario, el oxígeno disuelto es algo más elevado.

En estas valoraciones no se han tenido en cuenta los resultados obtenidos en el piezómetro situado en la presa de finos de la Aquisgrana, donde se alcanza el mayor valor de conductividad eléctrica (CE) medido. Por el contrario, se obtiene los valores de pH, oxígeno disuelto y potencial redox más bajos medidos, característicos de un agua subterránea como sería esta, tomada de un piezómetro.

Tabla 9: Parámetros físicos – químicos medidos in situ en las aguas de la cuenca de río Grande

Muestra	Río / Embalse / Presa	C.E. ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	T ($^{\circ}\text{C}$)	pH	Eh (mV)	O ₂ (mg L ⁻¹)
AGUAS BAJAS						
G4	Río Grande	860	20,7	7,5	200	8,0
G8	Río Grande	731	20,9	7,4	245	8,0
G9	Río Grande	726	23,8	7,9	260	7,6
G10	Río Grande	710	23,4	7,8	250	7,2
G11	Río Grande	498	25,6	7,9	220	7,2
G12	Río Grande	720	19,3	7,6	282	8,1
G13	Río Grande	730	18,6	7,5	260	8,2
G14	Río Grande	718	18	7,5	267	8,0
G15	Río Grande	635	18	7,5	260	8,0
G22	Río Grande	714	24,7	7,8	208	8,2
G25	Río Grande	700	25,7	7,8	225	7,3
R6	Río Renegadero	1.360	15,6	7,5	255	7,0
R7	Río Renegadero	1.347	17,7	7,6	250	8,0
R8	Río Renegadero	1.300	18,8	7,6	242	8,4
R9	Río Renegadero	1.080	21,8	7,7	257	8,3
R10	Río Renegadero	960	24,6	7,6	230	8,4
R11	Río Renegadero	760	26,9	8,0	230	8,4
R17	Río Renegadero	832	25,4	7,7	220	6,5
C9	Río Campana	1.306	16,3	7,3	229	6,4
E1	Cortina Embalse del Rumblar	195	20,4	7,5	182	8,1
E2	Embalse del Rumblar	203	21,4	7,5	193	9,0
AGUAS ALTAS						
G4	Río Grande	150	13,7	7,8	207	9,0
G9	Río Grande	137	14,3	7,2	209	9,3
G25	Río Grande	273	20,6	8,7	212	7,5
R6	Río Renegadero	236	13,6	7,5	176	9,5
R8	Río Renegadero	242	14,8	7,9	200	8,8
R9	Río Renegadero	270	11,2	6,9	240	9,7
R10	Río Renegadero	265	13,6	6,6	224	9,4
R11	Río Renegadero	267	14,0	6,8	185	9,3
C1	Río Campana	195	20,4	6,7	188	8,6
C9	Río Campana	495	14,5	7,1	254	8,6
E1	Cortina Embalse del Rumblar	196	17,8	6,7	135	9,0
E2	Embalse del Rumblar	197	23,0	6,8	164	8,9
AQ	Piezómetro Presa Aquisgrana	2.681	20,7	5,8	117	4,2

7.1. Constituyentes mayoritarios

Este marcado contraste en el grado de mineralización de las aguas superficiales entre periodos húmedos y secos se refleja también en la diferencia entre las facies hidroquímicas identificadas en primavera y estiaje. Los resultados obtenidos para contenidos en constituyentes mayoritarios de las aguas se presentan en la Tabla 10.

En periodo de aguas bajas, la situación es bien diferente entre los distintos afluentes. Así, el río Grande se caracteriza por presentar facies sulfatadas cálcico - magnésicas a magnésico - cálcicas en todo su cauce, desde cabecera hasta la cola del embalse del Rumblar. En el caso del río Renegadero, la hidrofacies varía de sulfatada magnésica (típica de los vertidos mineros) a sulfatada cálcica, aguas abajo. En este cauce, además, se registran en cabecera las concentraciones más altas de sulfatos medidas en toda la cuenca para aguas superficiales con un valor de 728 mg L^{-1} en la muestra R6 (Tabla 10).

Durante el periodo húmedo, todas las aguas presentan facies mixtas sulfatada - bicarbonatada cálcico - magnésica, muy parecidas entre sí, y con valores bajos para el total de sólidos disueltos (TSD), generalmente inferior a 200 mg L^{-1} . Tanto en el río Grande como en el Renegadero, el valor del TSD aumenta ligeramente aguas abajo y es solo algo mayor que el valor medio del agua del embalse del Rumblar.

A pesar del elevado contenido en sulfatos en el periodo de aguas bajas, el caudal en este periodo del año es mucho menor que el que circula durante aguas altas. En el caso del río Grande, el caudal aforado en aguas altas en el punto de muestreo G25 fue de 1.200 L s^{-1} , en tanto que en aguas bajas se situaba en torno a 100 L s^{-1} . Esto hace que el contenido en sulfatos de las aguas del embalse, tomadas en el punto de muestreo E1 y E2 (Fig. 33), sea bajo con valores de 30 mg L^{-1} a 45 mg L^{-1} (Tabla 10), que serían valores parecidos a la media aportada por el río Grande en aguas altas.

En el caso de la muestra tomada en el piezómetro de la Aquisgrana se alcanza una elevada cifra del total de sólidos disueltos (TDS), donde la cantidad de sulfatos es muy elevada respecto a los demás iones, tratándose de una facie sulfatada cálcica.

Tabla 10: Constituyentes mayoritarios analizados en las aguas de la cuenca de río Grande

Muestra	Río / Embalse / Presa	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	
AGUAS BAJAS		(mg L⁻¹)							
G4	Río Grande	75	49	9	4	9	328	83	
G8	Río Grande	69	45	11	0	9	323	64	
G9	Río Grande	66	43	10	3	9	301	96	
G10	Río Grande	66	43	10	3	9	298	71	
G11	Río Grande	70	45	11	3	9	305	80	
G12	Río Grande	70	44	12	3	10	301	87	
G13	Río Grande	71	44	12	3	10	297	84	
G14	Río Grande	72	43	12	3	10	294	84	
G15	Río Grande	73	43	12	3	10	292	93	
G22	Río Grande	71	41	12	3	10	283	98	
G25	Río Grande	70	40	12	4	11	278	88	
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>									
R6	Río Renegadero	135	105	19	5	14	728	102	
R7	Río Renegadero	154	50	66	12	93	483	163	
R8	Río Renegadero	149	53	64	11	88	509	150	
R9	Río Renegadero	108	43	45	7	76	352	119	
R10	Río Renegadero	105	43	37	7	64	337	120	
R11	Río Renegadero	76	33	23	7	31	221	127	
R17	Río Renegadero	92	41	24	5	29	276	157	
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>									
C9	Río Campana	88	26	42	8	60	246	170	
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>									
E1	Cortina Embalse del Rumblar	13	7	6	24	31	38	32	
E2	Embalse del Rumblar	14	8	6	31	38	39	33	
AGUAS ALTAS		(mg L⁻¹)							
G4	Río Grande	6	4	3	1	6	17	19	
G9	Río Grande	9	6	3	1	5	30	23	
G25	Río Grande	24	13	7	2	7	72	52	
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>									
R6	Río Renegadero	8	5	4	1	4	16	30	
R8	Río Renegadero	20	8	7	2	7	42	51	
R9	Río Renegadero	21	9	7	2	7	55	56	
R10	Río Renegadero	23	10	8	2	8	57	61	
R11	Río Renegadero	22	10	8	2	8	58	59	
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>									
C1	Río Campana	15	8	6	2	5	39	47	
C9	Río Campana	37	13	12	4	13	75	81	
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>									
E1	Cortina Embalse del Rumblar	16	8	6	2	7	45	37	
E2	Embalse del Rumblar	16	9	6	2	7	45	38	
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>									
AQ	Piezómetro Presa Aquisgrana	524	122	51	132	30	1.827	19	

7.2. Concentraciones de metal(oid)es disueltos en las aguas

El análisis del contenido en metal(oid)es disueltos en las aguas de la cuenca de estudio se ha realizado para los siguientes elementos traza: Ag, Al, As, Ba, Be, Ca, Cd, Cl, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, Hg, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, Rb, S, Sb, Se, Sr, Tl, U, V y Zn. El límite de detección de la técnica empleada depende del elemento en cuestión, y que puede abarcar desde cientos de ppm hasta incluso las ppt en algunos casos. Por lo tanto, es lo suficientemente bajo para identificar concentraciones inferiores al $\mu\text{g L}^{-1}$ con un error instrumental del $\pm 0,5 \%$.

En la Tabla 11 y Tabla 12 se presentan los resultados obtenidos en periodos de aguas bajas y aguas altas, respectivamente. En ambas tablas se han incluido solamente aquellos elementos analizados para los que aparecen contenidos significativos o están catalogados como tóxicos o peligrosos por la legislación vigente. Como marco legislativo de referencia, se ha considerado el (Real Decreto 314/2016) por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano (NCA-CMA y NCA-MA en Tabla 11 y Tabla 12), y el (Real Decreto 817/2015) por el que se establecen los criterios de seguimiento y evaluación del estado de las aguas superficiales y las normas de calidad ambiental (Consumo humano en Tabla 11 y Tabla 12).

En periodo de aguas bajas se obtiene unos valores de As por debajo de los límites marcados por las normativas, a excepción de dos puntos de muestreo que superan el límite establecido para consumo humano y otros puntos de muestreo que se encuentran cercanos al límite.

Con mayor interés bajo aplicación de la normativa en este periodo de aguas bajas, indicar que se supera la concentración máxima admisible para Cd y Pb en todos los puntos analizados, desde cabecera de la cuenca hasta la llegada al embalse, y se obtienen contenidos muy altos en Zn, próximos al mg L^{-1} , en los sectores de salida de la zona minera. Además, los contenidos en Pb y Cu disuelto están también por encima del límite establecido para consumo humano en todas las aguas analizadas y en el caso del Cu, incluso en las muestras procedentes del embalse del Rumblar.

Tabla 11: Resultados obtenidos para el contenido en metal(oid)es disueltos en las aguas de la cuenca de río Grande (campaña de aguas bajas)

AGUAS BAJAS		Elemento (mg L ⁻¹)										
Muestra	Río / Embalse / Presa	Ag	Al	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Fe		
G4	Río Grande	0,0	26	6,8	91	0,3	1,2	0,4	3	147		
G8	Río Grande	0,0	61	7,4	247	0,4	1,6	0,7	2	153		
G9	Río Grande	0,0	27	9,3	94	0,4	1,6	0,5	2	168		
G10	Río Grande	0,0	21	7	87	0,7	1,4	0,4	3	118		
G11	Río Grande	0,1	36	8,7	97	0,7	1,2	0,8	5	154		
G12	Río Grande	0,0	45	6,8	168	1,3	0,7	0,7	3	112		
G13	Río Grande	0,0	22	6,7	113	1,1	0,7	0,6	2	124		
G14	Río Grande	0,0	24	6,3	150	1,1	0,5	0,5	2	109		
G15	Río Grande	0,0	20	6,6	90	1	0,9	1,1	3	127		
G22	Río Grande	0,0	21	6,1	109	0,6	0,5	0,4	2	101		
G25	Río Grande	0,1	106	7,9	132	0,9	0,8	1,7	4	93		
R6	Río Renegadero	0,0	20	5,6	66	1,2	0,8	0,5	2	115		
R7	Río Renegadero	0,0	18	9,9	92	0,9	1,2	0,4	4	70		
R8	Río Renegadero	0,0	25	10	107	0,4	1,2	0,5	3	87		
R9	Río Renegadero	0,0	21	6,7	88	0,4	0,8	0,5	2	86		
R10	Río Renegadero	0,0	36	8,8	107	0,6	1,2	0,6	2	176		
R11	Río Renegadero	0,0	29	7,7	130	1,1	1	0,5	4	83		
R17	Río Renegadero	0,0	37	8,5	104	1,7	0,5	2,9	5	108		
C9	Río Campana	0,0	45	19,2	98	0,4	1	1	6	158		
E1	Cortina Embalse del Rumblar	0,1	27	9,1	37	0	0,5	0,5	8	58		
E2	Embalse del Rumblar	0,0	25	6,9	39	0	0,1	0,5	4	57		
Consumo humano				10	5	50	2					
NCA-CMA				0,1-0,25								
NCA-MA				50	1,5	50	5-40	(Según dureza)				

NCA-CMA: Concentración máxima admisible en aguas superficiales continentales
NCA-MA: Norma de calidad ambiental: media anual

AGUAS BAJAS		Elemento (mg L ⁻¹)									
Muestra	Río / Embalse / Presa	Mn	Mo	Ni	Pb	Sb	Se	Sr	V	Zn	
G4	Río Grande	990	0,1	4,8	16	0,6	0,1	176	0,2	107	
G8	Río Grande	531	0,2	5	17	0,6	0,1	202	0,8	881	
G9	Río Grande	631	0,2	4,5	26	0,6	0,1	182	0,2	115	
G10	Río Grande	407	0,2	4,7	21	0,6	0,2	186	0,1	111	
G11	Río Grande	342	0,2	4,6	26	0,7	0,1	185	0,2	184	
G12	Río Grande	105	0,1	4,3	24	0,7	0,1	195	0,5	524	
G13	Río Grande	127	0,1	4	20	0,7	0,1	195	0,2	157	
G14	Río Grande	89	0,1	3,4	19	0,7	0	196	0,2	212	

7. DISPERSIÓN DE METAL(OID)ES EN LAS AGUAS DE LA CUENCA DE RÍO GRANDE Y SU INFLUENCIA EN EL EMBALSE DEL RUMBLAR

G15	Río Grande	194	0,1	3,7	23	0,8	0,1	198	0,1	130
G22	Río Grande	173	0,2	2,2	16	0,9	0,1	199	0,2	117
G25	Río Grande	29	0,2	2,8	37	1,1	0,2	203	1	1.645
R6	Río Renegadero	196	0,2	7,1	12	0,6	0,2	340	0,2	549
R7	Río Renegadero	113	0,6	5,3	20	2,2	0,1	388	0,2	164
R8	Río Renegadero	286	0,5	5,1	16	1,5	0,1	382	0,3	136
R9	Río Renegadero	228	0,3	4,3	12	0,7	0,1	288	0,2	137
R10	Río Renegadero	247	0,3	3,4	14	0,9	0,2	289	0,3	257
R11	Río Renegadero	186	0,2	2,6	18	1,2	0,3	222	0,2	168
R17	Río Renegadero	63	0,3	4,2	28	1	0,1	240	0,2	214
C9	Río Campana	151	0,7	5,6	27	2,6	0,2	366	0,5	419
E1	Cortina Embalse del Rumblar	4	0,2	2,3	6	1,5	0,1	45	0,5	82
E2	Embalse del Rumblar	3	0,2	1,6	6	1,3	0	44	0,4	73
Consumo humano				20	10	10				
NCA-CMA				No aplicable						
NCA-MA				20	7,2	1			30-300	
(Según dureza)										
NCA-CMA: Concentración máxima admisible en aguas superficiales continentales										
NCA-MA: Norma de calidad ambiental: media anual										

En un análisis comparativo de los valores medios entre los mismos puntos de muestreo para los dos periodos de aguas altas y aguas bajas se obtiene, que en el caso de As, Ba, Cd, Co, Mn, Mo, Ni, Sb, Sr V y Zn son superiores en aguas bajas respecto a aguas alta, en cambio, para Al, Cu y Fe sucede lo contrario, es decir, los valores obtenidos para el periodo de aguas altas son superiores al periodo de aguas bajas. Este hecho puede estar relacionado a la formación de eflorescencias salinas ricas en estos minerales en periodos de aguas bajas, los cuales son disueltos bruscamente cuando sube el nivel del agua en periodos de aguas altas.

Resulta especialmente llamativo que en el muestreo de aguas altas (Tabla 12), pese al drástico descenso en los valores de conductividad y el contenido en sulfatos y otros mayoritarios de las aguas, los valores de Cd y Pb siguen por encima de la NCA en casi todos los puntos muestreados. En las aguas del borde del embalse y la zona de cortina, el contenido en Pb disuelto superó en este muestreo tanto la NCA como el valor límite para consumo humano. Además, en el caso del As también se muestran valores que superan el límite establecido para consumo humano.

Para la muestra tomada en el piezómetro de la Aquisgrana los valores obtenidos son muy superiores comparados con los obtenidos en el resto de puntos de muestreo de la cuenca,

para Ag, Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sr y Zn los valores en el piezómetro superan en 12, 43, 145, 10, 49, 31, 36, 26, 29 y 22 veces más al valor medio de todas de todos los puntos de muestreo, respectivamente. Queda evidente la gran importancia que tienen estos residuos mineros en la incorporación de metal(oid)es disueltos a las aguas de los ríos de la zona, aunque en los puntos de muestreo no se refleja esos valores tan altos al tratarse de zona de mezcla.

Tabla 12: Resultados obtenidos para el contenido en metal(oid)es disueltos en las aguas de la cuenca de río Grande (campana de aguas altas)

AGUAS ALTAS		Elemento (mg L ⁻¹)									
Muestra	Río / Embalse / Presa	Ag	Al	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	
G4	Río Grande	nd	73	7	39	0	1	0,6	4	367	
G9	Río Grande	0,02	105	5	28	0,1	0,4	0,6	3	201	
G25	Río Grande	0,1	43	7	59	0,2	0,4	0,8	6	130	
R6	Río Renegadero	nd	86	5	26	0,1	0,3	0,7	2	183	
R8	Río Renegadero	nd	55	10	29	0,2	0,5	0,5	4	174	
R9	Río Renegadero	nd	88	12	46	0,4	0,6	1,1	5	248	
R10	Río Renegadero	0	58	9	37	0,3	0,3	0,7	4	174	
R11	Río Renegadero	0,1	51	9	37	0,3	0,2	0,7	3	162	
C1	Río Campana-AQ	0,1	46	7	46	1,3	0,6	0,8	9	392	
C9	Río Campana	nd	56	17	39	0,3	0,7	0,6	3	236	
E1	Cortina Embalse del Rumblar	0,04	45	6	40	0,2	0,3	0,6	20	108	
E2	Embalse del Rumblar	0,02	89	6	42	0	0,1	0,7	4	89	
AQ	Piezómetro AQ	0,3	274	49	42	8,2	63,3	1,8	55	9255	
Consumo humano				10		5		50	2		
NCA-CMA						0,1-0,25					
NCA-MA				50		1,5		50	5-40		(Según dureza)

NCA-CMA: Concentración máxima admisible en aguas superficiales continentales
NCA-MA: Norma de calidad ambiental: media anual

AGUAS ALTAS		Elemento (mg L ⁻¹)									
Muestra	Río / Embalse / Presa	Mn	Mo	Ni	Pb	Sb	Se	Sr	V	Zn	
G4	Río Grande	355	0,1	2	18	0,5	nd	23	0,4	64	
G9	Río Grande	58	0,1	2,2	14	0,4	nd	30	0,2	70	
G25	Río Grande	68	0,1	2,2	22	0,7	0,1	99	0,4	286	
R6	Río Renegadero	22	0,1	1,8	13	0,2	0	28	0,3	87	
R8	Río Renegadero	54	0,1	2,7	15	0,5	nd	54	0,3	107	
R9	Río Renegadero	52	0,2	3,5	35	0,6	nd	65	0,4	190	
R10	Río Renegadero	27	0,2	2,6	20	0,6	0,01	66	0,3	118	
R11	Río Renegadero	15	0,2	2,4	16	0,6	0,1	68	0,3	107	

7. DISPERSIÓN DE METAL(OID)ES EN LAS AGUAS DE LA CUENCA DE RÍO GRANDE Y SU INFLUENCIA EN EL EMBALSE DEL RUMBLAR

C1	Río Campana	37	0,1	3,6	81	0,6	nd	54	0,3	211
C9	Río Campana	107	0,3	3	21	1	0,1	103	0,5	100
E1	Cortina Embalse del Rumbiar	8	0,2	2,6	11	1,1	0,03	47	0,2	89
E2	Embalse del Rumbiar	5	0,2	1,7	8	1,1	0,01	45	0,2	68
AQ	Piezómetro AQ	2196	0,3	88	458	1,6	0,2	1656	0,8	2621
Consumo humano				20	10	10				
NCA-CMA				No aplicable						
NCA-MA				20	7,2	1			30-300 (Según dureza)	
NCA-CMA: Concentración máxima admisible en aguas superficiales continentales										
NCA-MA: Norma de calidad ambiental: media anual										

Se ha aplicado una herramienta estadística multivariante a los datos obtenidos de aguas. Se ha realizado un análisis factorial por componentes principales con rotación VARIMAX, donde se agrupan por afinidad los metal(oid)es estudiados. Además, se han incluido dos parámetros muy ligados a la variabilidad de estos elementos cómo con la conductividad eléctrica y el contenido de sulfatos.

La varianza total que representan los cuatro factores obtenidos (Tabla 13) es de un 76,53%, el componente 1 representa el 22,83% y está formado por As, Sb, Mo, Cu y Se. Para el componente 2 se tiene una varianza del 18,98% formado por SO_4^{2-} , CE (conductividad eléctrica), Sr, Ni y Pb. El componente 3 representa una varianza muy semejante al componente 2, y está formado por V, Zn, Al y Ba. Finalmente, el componente 4 con una varianza del 16,29% está formado por Co, Mn, Cd, Fe y Cr.

El primer, segundo y tercer componente integran elementos asociados a la paragénesis mineral de la cuenca minera de La Carolina, en cambio, el cuarto componente lo forman elementos naturales del suelo. En el caso del Se y Cr están asociados a uno de los factores obtenidos, pero con valores muy bajos, lo que indica una afinidad algo alejada con el resto de elementos que forman la componente en la que se integran.

En el caso de los sulfatos y la conductividad eléctrica se asocian con el Sr, Ni y Pb; esta afinidad le viene por la presencia de dichos elementos en forma de sulfuro propios de esta área minera, como son la galena y la celestina.

Esta herramienta estadística fue empleada con la misma configuración y el mismo número de componentes en las concentraciones de metal(oid)es de los sedimentos, donde el

punto de muestreo es coincidente tanto para aguas como para suelos. Por lo que tiene lógica hacer una comparación entre la afinidad resultante para los sedimentos en lecho vivo (Tabla 8) y las aguas de los ríos (Tabla 13). Como resultado se repite afinidad para los grupos de elementos traza As – Cu, Pb -Sr, V – Zn y Co – Mn. Se trata de elementos que tienen una estrecha relación con las mineralizaciones de este campo filoniano.

Tabla 13: Análisis de Componentes Principales de la concentración de elementos traza junto el contenido de sulfatos (SO_4^{-2}) y la conductividad eléctrica (CE) en las aguas de ríos Grande, Renegadero y Campana

Muestreo de aguas en los ríos de la cuenca de río Grande				
Variable	Componente			
	1	2	3	4
As	0,927	0,013	0,029	0,242
Sb	0,896	0,233	-0,010	-0,105
Mo	0,859	0,420	-0,060	0,045
Cu	0,830	-0,305	0,043	-0,161
Se	0,323	0,069	0,180	0,013
SO_4^{-2}	-0,118	0,890	-0,059	-0,096
CE	0,470	0,845	-0,115	-0,060
Sr	0,586	0,768	-0,098	-0,135
Ni	0,225	0,640	-0,060	0,254
Pb	0,438	-0,610	0,424	-0,185
V	0,160	-0,028	0,972	0,050
Zn	0,051	0,010	0,961	-0,139
Al	0,191	-0,258	0,927	-0,042
Ba	-0,261	-0,149	0,652	0,114
Co	0,111	0,124	0,098	0,846
Mn	-0,238	-0,035	-0,123	0,839
Cd	-0,109	-0,180	-0,016	-0,829
Fe	0,033	-0,289	0,030	0,699
Cr	0,330	-0,422	0,272	-0,485



Universidad de Jaén

8. Distribución de metal(oid)es en presas mineras. La presa Federico

8. DISTRIBUCIÓN DE METAL(OID)ES EN PRESAS MINERAS. LA PRESA FEDERICO

Tras los trabajos realizados de prospección geofísica mediante tomografía eléctrica y polarización inducida en la presa de finos del pozo Federico, se pudo comprobar cambios de resistividad tanto en profundidad como lateralmente.

Al tratarse de un residuo compuesto mayoritariamente por minerales de las rocas encajantes y, en menor proporción, por diferentes minerales provenientes de la paragénesis mineral del yacimiento, se entiende que los cambios de resistividad y las zonas con altos valores de polarización inducida vienen marcados por los metal(oid)es localizados en el depósito. Por lo tanto, realizar un muestreo en el talud de la presa para cuantificar la concentración de metales a lo largo del talud es interesante, para ver si se correlacionan los cambios de resistividad y polarización inducida con la variación de la concentración de metales.

Se han analizado las concentraciones de 15 metal(oid)es Ag, As, Ba, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, P, Pb, V y Zn en las 26 muestras tomadas a lo largo de todo el talud. Los resultados obtenidos quedan recogidos en la Tabla 14 donde la variación relativa de la concentración es notable para el Ag, As, Ba, Ca, Fe, Mg, Mn, Pb y Zn. Cabe destacar la elevada concentración de Pb obtenida, ya que este metal sería el concentrado y se supone que su presencia en el estéril es baja. Además, en la Tabla 14 se indica las muestras F-M1 y F-M2 que están compuestas por 20 gr. de cada una de las muestras del talud (F-1 – F-26), es decir, serían muestras que contienen todos los puntos de muestreo del talud en la misma proporción.

Tabla 14: Concentración (mg kg⁻¹) de metales en el muestreo del talud de la presa Federico

Muestra	Ag	As	Ba	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Ni	P	Pb	V	Zn
F-1	6,1	71	1.972	26.311	6	11	10	30.885	10.215	1.834	16	434	8.375	8	90
F-2	6,0	108	258	24.741	8	12	12	43.765	10.677	2.055	19	521	8.110	9	112
F-3	2,7	79	154	23.327	7	16	10	34.314	10.265	2.106	17	489	3.939	11	128
F-4	2,8	83	228	25.779	6	12	5	36.263	10.929	2.171	15	452	4.273	8	60
F-5	4,7	116	241	35.022	7	9	11	46.462	16.048	2.677	19	390	7.051	7	106
F-6	4,1	83	487	19.935	11	17	6	31.995	9.030	2.035	23	426	3.656	9	104
F-7	1,4	111	319	16.870	10	18	8	36.421	8.461	1.863	23	505	1.101	11	223
F-8	2,4	167	1.488	21.225	8	9	12	44.579	9.753	2.518	17	536	2.878	10	647
F-9	5,0	95	3.965	27.255	6	3	7	78.618	12.220	5.284	10	452	8.772	5	260
F-10	1,2	67	162	21.636	7	4	5	34.425	8.482	2.154	13	568	2.274	6	195
F-11	1,3	67	521	14.665	7	6	6	37.266	5.957	2.111	14	552	1.837	8	264

F-12	4,9	94	1.133	20.212	8	15	9	45.707	9.608	2.534	19	437	6.703	11	154
F-13	5,9	82	1.010	21.922	8	12	10	48.747	10.962	2.710	20	439	7.917	9	148
F-14	5,8	86	952	22.255	8	12	10	48.722	11.275	2.736	19	430	8.003	9	133
F-15	5,6	102	960	22.188	8	12	10	49.082	10.995	2.718	20	444	7.962	9	124
F-16	5,6	100	1.038	22.194	8	12	14	51.072	11.410	2.809	20	447	8.514	9	140
F-17	4,6	92	942	20.904	7	13	9	47.336	10.380	2.638	19	443	6.463	10	118
F-18	2,0	63	312	17.427	7	12	9	37.074	8.206	2.210	18	468	2.213	9	89
F-19	2,4	79	482	16.931	8	11	9	43.618	8.078	2.420	19	496	2.683	9	126
F-20	1,4	126	462	8.649	8	4	7	46.616	3.603	1.767	13	585	2.466	8	134
F-21	1,3	63	188	11.802	6	5	7	38.404	4.198	1.862	11	600	1.679	8	181
F-22	1,2	53	485	15.589	4	5	7	26.461	6.456	1.496	10	529	2.030	6	114
F-23	1,5	72	350	13.337	7	5	10	34.235	5.494	1.643	14	587	2.362	7	239
F-24	3,3	81	785	18.252	8	10	11	41.967	8.480	2.361	17	503	3.979	9	138
F-25	4,5	90	877	19.103	8	9	12	44.565	9.164	2.476	17	481	5.467	8	131
F-26	4,4	86	885	18.886	7	10	9	44.230	9.111	2.455	17	469	5.732	9	127
F-M1	3,7	86	846	20.033	7	10	9	40.783	9.139	2.313	17	499	4.830	8	160
F-M2	3,6	88	903	20.486	8	11	11	42.167	9.358	2.397	18	491	4.641	9	172

En la Fig. 44 se representa de forma gráfica la distribución de los metales más relevantes (As, Ba, Fe, Mn, Pb y Zn). El Ba y Pb tienen una semejante distribución basada en ascensos y descensos a lo largo de todo el talud. Sucede lo mismo para As y Fe, es decir, mantienen una semejante distribución en todo el talud. Pero donde existe una coincidencia generalizada para todos los metales es en la muestra F-8 (a 10,5 m. desde la cabeza del talud) y F-9 (a 12m. desde la cabeza del talud), alcanzando todos los metales representados en la Fig. 44 su valor máximo. Para el As, Ba, Ca, Fe, Mn y Pb hay una distribución similar desde la parte central (F-9) hasta el pie del talud (F-26), siendo el Zn el único metal que no sigue una distribución semejante.

En la distribución del Pb se visualiza variaciones bruscas en todo el talud, con una alta concentración por encima de 6.000 mg kg^{-1} en las muestras F-1, F-2, F-5, F-9, F-12, F-13, F-14, F-15, F-16 y F-17, que se encuentran a 0 m., 1,5 m., 6 m., 12 m., 16,5 m., 18 m., 19,5 m., 21 m., 22,5 m. y 24 m. desde la coronación del talud, respectivamente.

Para el Ba sus concentraciones máximas tienen lugar a 0 m. y a 12 m. desde la corona del talud. En el caso del Fe y el Mn, aunque presentan valores relativamente altos, con cambios a lo largo de la columna, en general, se mantienen bastante estables a lo largo de ella, aunque destaca el máximo en la muestra F-9 (a 12 m.). Para el As y el Zn también presentan variaciones, pero los valores son más o menos constantes, a excepción de la muestra F-8 (a 10,5 m.) que corresponde a los valores máximos.

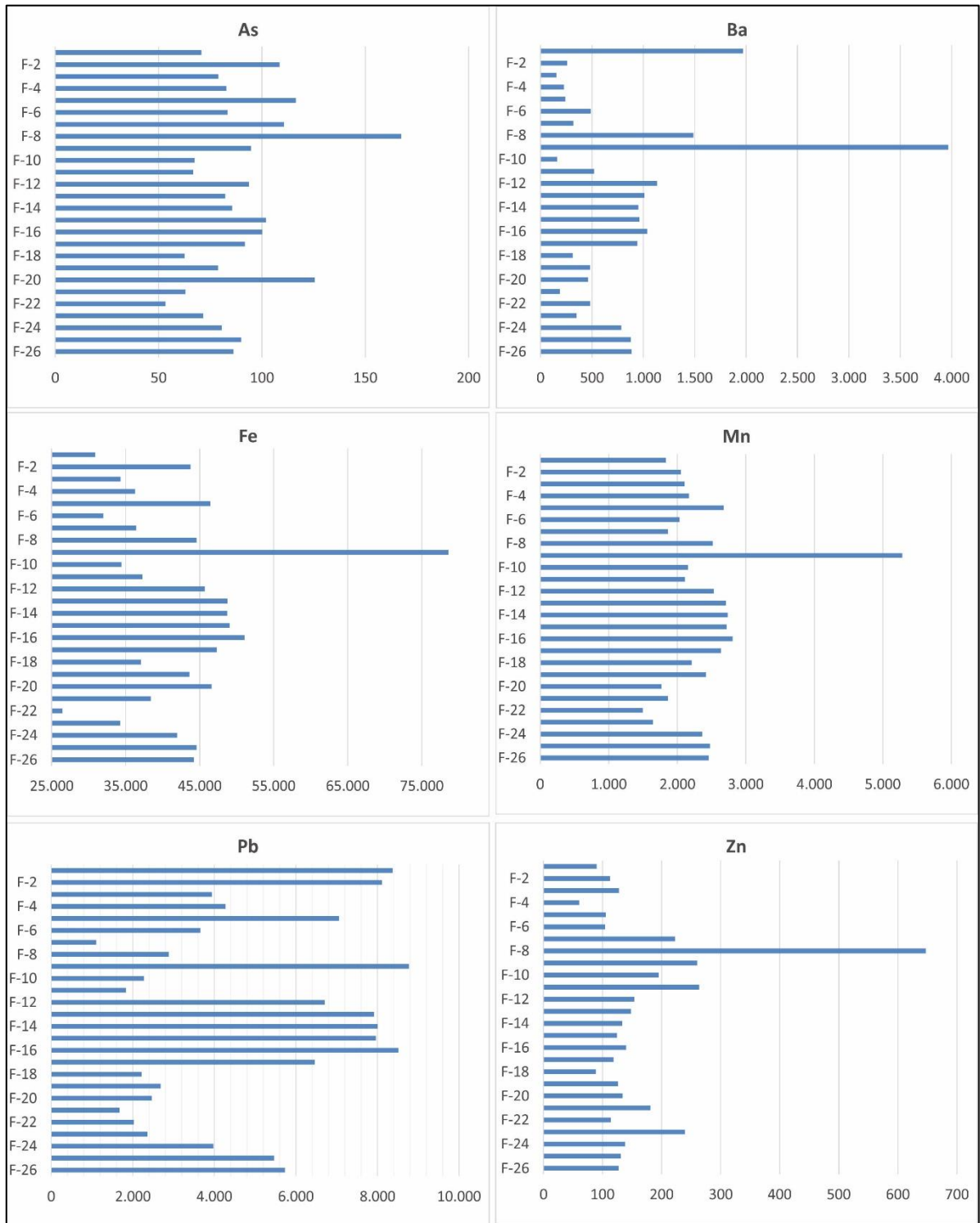


Figura 44: Distribución de metales a lo largo de la roza en la presa Federico

En la Fig. 45 se muestra la pseudosección de resistividad y cargabilidad obtenida en el perfil de tomografía eléctrica realizado en el talud de la presa Federico. En la Fig. 45 se muestra la posición de las muestras F-0, F-9 y el tramo F-12 a F-16 que serían las muestras con mayor concentración en metales (Fig. 44). La posición de estas muestras coincide con las zonas de mayor cargabilidad y baja resistividad superficial detectadas en el perfil. En el caso de la mayor cargabilidad detectada coincide con el tramo de muestras de F-12 a F-16 (Fig. 45), que presenta el mayor tramo con una alta concentración y de forma homogénea para el As, Ba, Fe, Mn y Pb (Fig. 44). Para este caso la resistividad superficial que se obtiene es alta (Fig. 45), ya que se trata de una zona seca que su alta cargabilidad está justificada con los altos precipitados salinos representados por las costras blanquecinas ricas en metales.

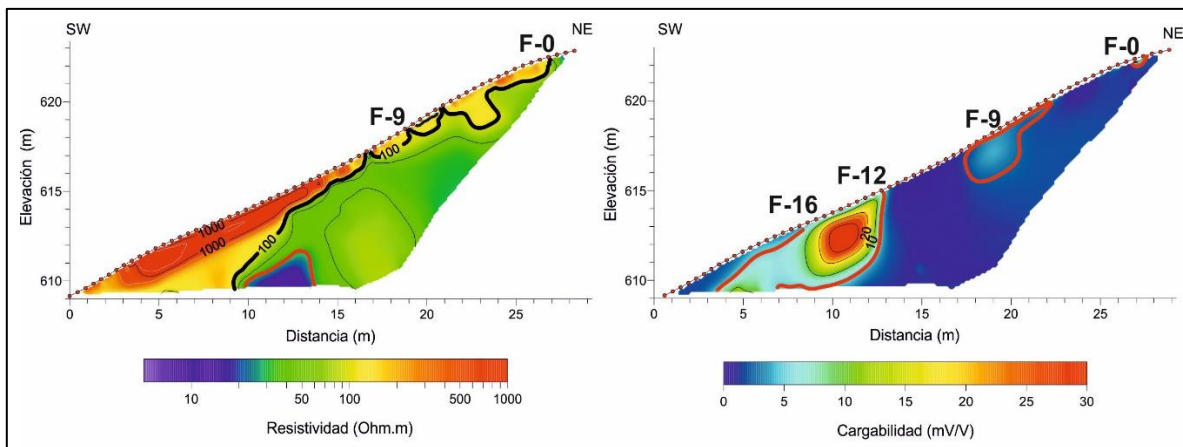


Figura 45: Resistividad y cargabilidad en el perfil realizado en el talud de la presa Federico

8.1. Análisis estadísticos de metal(oid)es

Los elementos metálicos que presentan concentraciones elevadas son As, Ba, Fe, Mn, Pb y Zn con valores máximos de 167, 3.965, 78.618, 5.284, 8.772 647⁻¹ (Tabla 15), respectivamente. En el caso del Ba, Pb y Zn tiene una mayor variación entre la media y la mediana, también tienen un amplio rango (Tabla 15).

Para la desviación estándar y la varianza se obtiene valores altos para Ba, Ca, Fe, Mg, Mn, Pb y Zn, indicativo de que la mayoría de muestras tienen valores, para estos metales, alejados de su media (Tabla 15).

El As, Ba, Fe, Mn y Zn presentan mayor número de valores inferiores a la media que valores superiores a esta, pero en cualquier caso la concentración de valores cercanos a la media es elevada, y presentan una asimetría y curtosis positiva (Tabla 15). El Pb es el elemento que presenta la más baja concentración de valores en torno a su media, es decir, valores alejados de la media y situados cercanos al valor min. y max. (Tabla 15).

Bajo este análisis queda definida la gran dispersión indicativa de valores anómalos para los metales analizados, y que residen en los residuos mineros de la presa Federico.

Tabla 15: Estadística de concentración en metales: mínimo, máximo, media, mediana, rango, desviación estándar (unidad de los datos mg kg⁻¹), varianza, asimetría y curtosis

Elemento	Min.	Max.	Media	Mediana	Rango	Desv. Std.	Varianza	Asimetría	Curtosis
Ag	1	6	4	4	5	2	4	-0,04	-1,60
As	53	167	89	85	114	24	560	1,45	3,55
Ba	154	3.965	794	504	3.811	786	618.079	2,87	10,47
Ca	8.649	35.022	20.246	20.558	26.373	5.389	29.048.445	0,34	1,44
Cd	0	3	1	1	3	0	0	3,15	17,20
Co	4	11	7	8	7	1	2	0,23	2,47
Cr	3	18	10	11	15	4	17	-0,08	-0,65
Cu	5	14	9	9	9	2	5	0,00	-0,44
Fe	26.461	78.618	42.416	43.691	52.157	9.863	97.296.006	1,81	6,49
Mg	3.603	16.048	9.209	9.386	12.445	2.628	6.908.878	-0,05	1,22
Mn	1.496	5.284	2.370	2.285	3.788	698	488.367	2,94	12,25
Ni	10	23	17	17	13	4	13	-0,41	-0,30
P	390	600	487	475	210	57	3.267	0,51	-0,71
Pb	1.101	8.772	4.863	4.126	7.671	2.618	6.858.494	0,18	-1,61
V	5	11	9	9	6	2	2	-0,42	0,30
Zn	60	647	165	132	587	111	12.372	3,50	14,72

La estadística univariante nos da información sobre el comportamiento individual de los metales a lo largo del talud. Para ello, en la Fig. 46 se muestran los histogramas, los diagramas de cajas y bigotes y los gráficos Q-Q de normalidad para los metales más relevantes.

Todos los histogramas (Fig. 46) presentan los valores más comunes descentrados con asimetría a la derecha. Excepto el Pb que presentan dos picos ubicados en ambos extremos, siendo la concentración media la menos frecuente. Además, para el Ba, Fe, Mn y Zn presentan valores atípicos que corresponden a la concentración máxima.

Los diagramas de cajas y bigotes (Fig. 46) presentan la mediana descentrada dentro de la caja para el Ba, Fe, Mn, Pb y Zn, a excepción del As que presenta una mediana centrada en la caja. Destaca la amplia caja del Pb, que indica un elevado rango del contenido de Pb a lo largo de toda la roza. Para el resto de elementos, sobre todo para el Mn y Zn, la amplitud de la caja es reducida debido a un cuartil 1 y cuartil 3 más cercanos. Los valores considerados como casos extremos por estar fuera de los bigotes de la caja se encuentran la muestra F-8 para As y Zn, la muestra F-9 para Ba, Fe y Mn y la muestra F-1 para Ba. Estas muestras ya habían sido detectadas por contener las máximas concentraciones para estos elementos en la Fig. 44. Bajo este análisis no aparece ningún valor extremo para el Pb, ya que contiene en torno a 7 muestras con concentraciones cercanas al valor máximo.

La distribución en el caso del As, Fe y Mn es normal, aunque para las muestras F-8 y F-9 se alejan de la normalidad (Fig. 46). No sucede lo mismo en el caso del Ba, Pb y Zn que presentan una distribución lognormal a lo largo de todas las muestras (Fig. 46). Además, para el Ba y Zn presentan un valor muy alejado de la normalidad debido a las muestras F-8 y F-9 (Fig. 46).

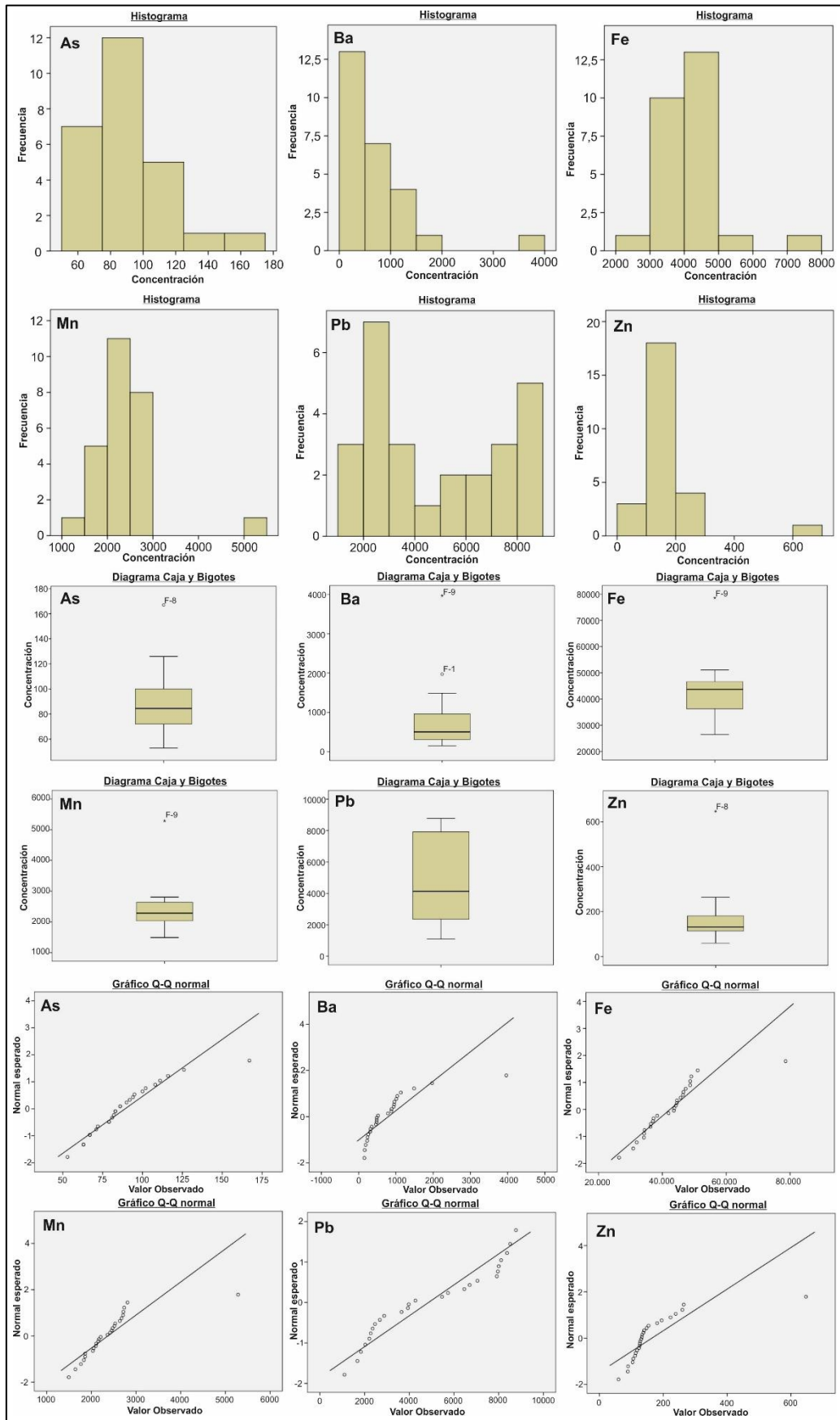


Figura 46: Estadística univariante: Histograma, diagrama de caja y bigotes y gráfico Q-Q normal para la concentración (mg kg⁻¹) de metales en el talud de la presa Federico

En la estadística multivariante se busca la observación y el análisis de más de una variable con el objetivo de comprender las relaciones entre las diferentes variables. En la Fig. 47 se muestra el análisis Cluster que clasifica las variables en un número pequeño de grupos, los cuales tienen relaciones muy similares entre sí. Encontramos dos grandes grupos que difieren entre sí por una gran distancia, el primero formado por Ca y Fe, que corresponden a mayoritarios con grandes concentraciones, y el segundo grupo formado por el resto de metales analizados.

En el segundo grupo tenemos dos subgrupos (Fig. 47), uno formado por Ba, Pb y Mn que corresponde a la paragénesis mineral del área minera y que presentan grandes concentraciones en la presa Federico. El otro subgrupo recoge al resto de metales con semejante distancia para todos, dentro de este subgrupo se encuentran metales también relacionados con la paragénesis mineral, pero son metales que presentan una concentración baja.

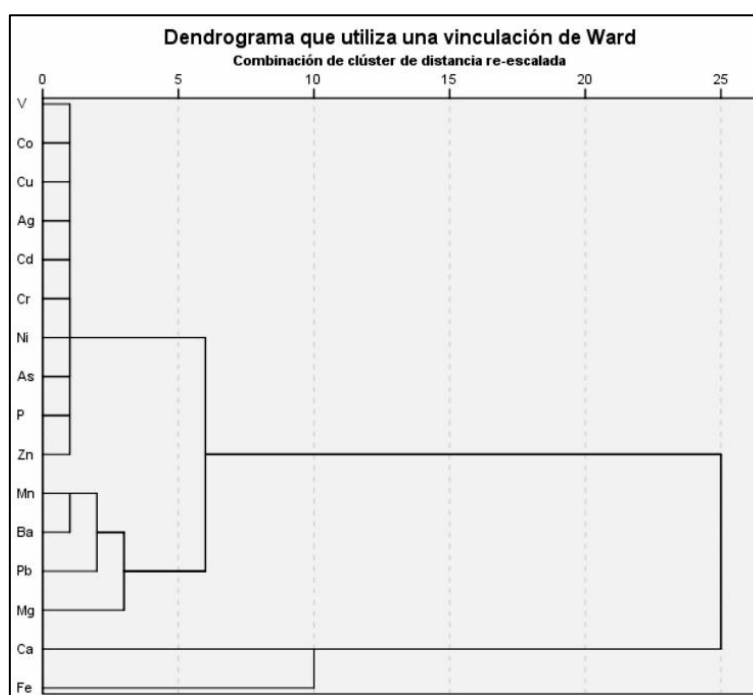


Figura 47: Estadística multivariante mediante dendrograma para la concentración de metales en el talud de la presa Federico

Finalmente, se realiza de nuevo un análisis estadístico multivariante mediante el análisis de Componentes Principales, en busca de reducir el número original de variables en un número menor, denominado factores. Estos factores son capaces de explicar gran parte de la variabilidad total.

El primer factor (Tabla 16), que representa la máxima varianza, está compuesto por Ni, Co, Cr, V y Cu. Encontramos en este factor metales como el Ni y el Cu que están asociados a la paragénesis mineral del distrito minero, pero como se observa en la Tabla 14 sus concentraciones son mínimas. Incluso en los resultados obtenidos sobre los sedimentos de los cauces se obtienen concentraciones muy superiores para estos metales. Los residuos de la presa de Federico contienen pocos minerales asociados al Ni y el Cu.

Para el segundo factor (Tabla 16) se encuentran los metales Ba, Mn y Pb que ya han aparecido afines mediante otras herramientas estadísticas. Estos metales, como hemos visto, siguen una distribución similar y que está caracterizada por no ser homogénea a lo largo del talud. Además, para este análisis se añade con ellos Ag y Fe, quedando este factor formado por metales asociados a la paragénesis mineral de sulfuros de esta cuenca minera y otros elementos que no se habían asociado hasta el momento, son el caso del Fe y Mg. La asociación de Fe y Mg puede ser debida a la elevada adsorción del Pb por los óxidos de manganeso y de hierro (H. Bradl et al., 2005; Jaworski, 1987).

En el tercer factor (Tabla 16) se asocian el Ca y Mg, se trata de mayoritarios que vienen asociados a minerales carbonatados. Estos tienen un gran control atenuador en las reacciones de oxidación que se pueden dar en los sulfuros.

Finalmente, el cuarto factor (Tabla 16) tiene la menor representación de la varianza total. En este factor encontramos el As y el Zn, que tienen una gran influencia en este distrito minero debido a que también se asocian a las mineralizaciones de este. Aunque a estos metales le sucede lo mismo que al Ni y el Cu, es decir, sus concentraciones son menores en este depósito de residuos mineros que a las encontradas en los sedimentos de los cauces.

De esta forma los diferentes metales analizados quedan reducidos a cuatro factores que son capaces de concentrar a través de la varianza su afinidad química.

Tabla 16: Análisis de Componentes Principales de la concentración (mg kg^{-1}) de metales en la roza del talud en la presa Federico

Variable	Roza en el talud de la presa Federico			
	Componente			
	1	2	3	4
Ni	0,949	-0,049	0,305	-0,048
Co	0,871	0,044	-0,079	0,177
Cr	0,8	-0,191	0,317	-0,12
V	0,761	-0,139	-0,028	0,003
Cu	0,366	0,275	0,246	-0,275
Fe	-0,029	0,958	0,151	0,24
Mn	-0,126	0,841	0,345	0,251
Ba	-0,24	0,732	0,144	-0,018
Pb	0,131	0,668	0,504	-0,51
Ag	0,311	0,563	0,497	-0,582
Ca	-0,027	0,203	0,954	-0,119
Mg	0,179	0,319	0,928	-0,066
Zn	-0,099	0,077	-0,091	0,456
As	0,305	0,308	0,184	0,341
Cd	0,085	0,045	-0,037	0,258
P	-0,377	-0,278	-0,709	0,239



Universidad de Jaén

9. Caracterización geofísica de la presa minera Federico

9. CARACTERIZACIÓN GEOFÍSICA DE LA PRESA MINERA FEDERICO

Se han empleado técnicas eléctricas y electromagnéticas para reconocer la estructura interna de un depósito de residuos de flotación, y sus límites con el sustrato rocoso sobre el que se sitúa. En este caso, su aplicación se basa a pasivos ambientales mineros que llevan almacenados durante décadas y que son un riesgo ambiental por la afección que producen al medio natural.

En primer lugar, se debe de hacer de una puesta a punto de las técnicas empleadas para definir la configuración que mejor se adapta a este contexto de presa de residuos mineros. Una vez definida la configuración correcta y realizado el trabajo de campo, se obtendrán los resultados, que vendrán dados por perfiles y pseudosecciones de resistividad y cargabilidad eléctrica del subsuelo. A la vista de las pseudosecciones obtenidas se realizará la interpretación de las mismas para definir el modelo geológico y estructural de la presa.

9.1. Parámetros de medida seleccionados para ERT y IP

El dispositivo de medida empleado para todos los perfiles es Wenner – Schlumberger, con el se obtiene una buena resolución en profundidad y lateralmente.

Como se indicado en el capítulo de materiales y métodos el equipo de trabajo es de la marca DMT que incorpora el software de campo RESECS 32. En primer lugar, hay que definir la distancia entre electrodos que condicionará la profundidad a alcanzar. Mediante revisión cartográfica de la presa se estimó que la potencia máxima del residuo oscilaría entorno a los 25 m. Sabiendo que la profundidad de alcance oscilará entre $1/4$ y $1/5$ de la distancia AB, se considera que la longitud total mínima que debería tener un perfil para alcanzar la base de la presa debería ser de 125 m. sin perder resolución. De este modo, para todos los perfiles se ha empleado 64 electrodos con espaciados de 5, 3 y 2 m. con longitudes totales de 320, 192 y 128 m., respectivamente. El perfil realizado en el talud de la presa mantiene el mismo número de electrodos, pero dado que se quiere obtener el mayor detalle posible, su espaciado fue de 0,5 m. lo que daría una longitud total del perfil de 32 m.

Los parámetros utilizados para realizar las medidas fueron: corriente de inyección de 800 V durante un tiempo de 1.024 ms, un retardo de 10 ms (para evitar efectos de inducción), un intervalo entre mediciones de 990 ms, sin filtros y solo se ha empleado un ciclo. Esta configuración fue modificada en el perfil realizado en el talud de la presa. Para este perfil no preocupa la profundidad alcanzada, lo que se pretende es obtener mucha resolución en la parte somera para poder correlacionar con la geoquímica de la roza realizada en dicho talud. Por lo tanto, la configuración adoptada en este caso fue: de una corriente de inyección de 880 V durante un tiempo de 2.000 ms, el retardo se eleva hasta 50 ms, el intervalo entre medidas es de 1.000 ms, se emplea el filtro lineal Bessel y el número de ciclo es de dos. Las configuraciones adoptadas están basadas en la experiencia recogida en otros escenarios de contaminación estudiados en este distrito minero (Cortada et al., 2017; Martínez et al., 2012, 2014, 2016; Rey et al., 2013).

En este estudio también se ha tratado poner de manifiesto la respuesta en las medidas de cargabilidad si se emplean electrodos de acero (polarizables) en vez de los impolarizables. Para ello, de los seis perfiles realizados la mitad han sido con electrodos de acero y la otra mitad con electrodos impolarizables (Tabla 4). El resultado es que las anomalías de cargabilidad son detectadas por ambos electrodos con similar calidad.

Los resultados obtenidos indican que las configuraciones adoptadas para cada uno de los perfiles son las óptimas para los objetivos perseguido en cada uno de ellos, es decir, se obtiene una correcta relación resolución – profundidad. Las imágenes del subsuelo obtenidas de resistividad real y cargabilidad han dado información muy valiosa para interpretar lo que sucede en el interior de la presa y han permitido definir el contacto residuo – sustrato.

9.2. Tomografía de resistividad eléctrica (ERT)

Para entender las pseudosecciones de resistividad real obtenidas se muestra en la Fig. 48a los aspectos constructivos de la presa Federico. En este caso la presa se construyó aprovechando la depresión del terreno entre dos pequeños cerros donde se dispuso un muro de contención fabricado con estériles de mina constituyendo la presa. Los rechazos de flotación eran bombeados desde la planta realizando la descarga mediante una canaleta dispuesta en la coronación de la presa a través de múltiples salidas que se iban abriendo o cerrando para ir regulando la deposición del lodo de vertido. El lodo acumulado conformaba una zona denomina

de playa junto al muro y un lago de agua de proceso como se muestra en la Fig. 48b, ortofoto tomada en el año 1981 donde se aprecia la presa Federico en pleno proceso de construcción. El control de nivel de agua se realizaba, o bien, mediante una chimenea central conectada a una galería de drenaje de fondo (en balsas sobre terreno horizontal) o, como en el caso de Federico, mediante una galería de drenaje de fondo fabricada de mampostería sobre una base de grava a la que se conectaba un tubo dren, realizando una descarga libre a un cauce fuera de la estructura (Fig. 48a y Fig. 48d).

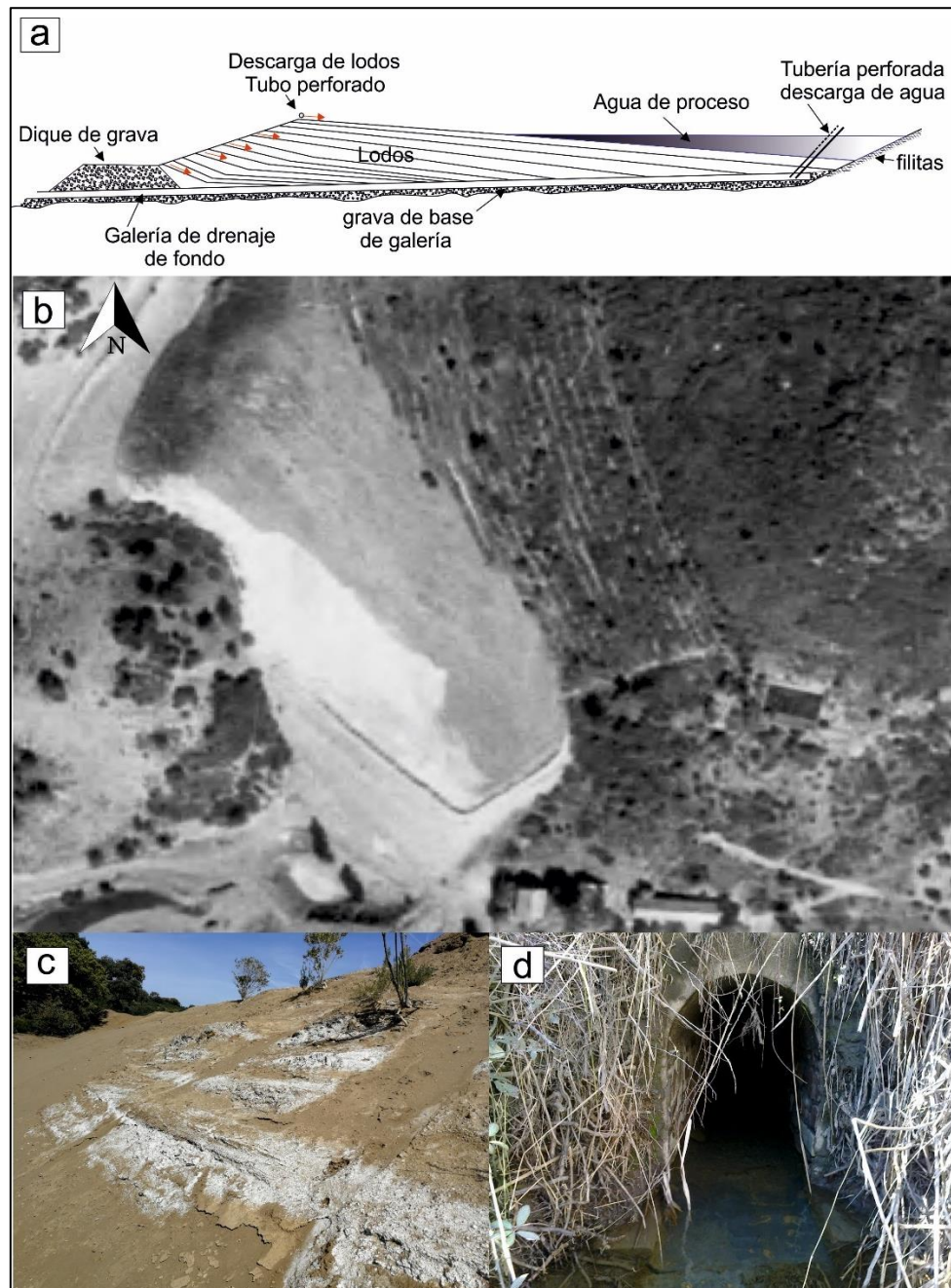


Figura 48: Detalle constructivo de la presa Federico en la Fig. 48a y en la Fig. 48b se muestra la ortofoto Nacional (PNOA) de la presa Federico en el año 1981 – 1986. En la Fig. 48c se muestran las

costras blanquecinas generadas en el talud de la presa Federico y en la Fig. 48d la galería de drenaje de esta presa.

Debido a la acumulación gravitacional de los residuos sobre la presa, la configuración del depósito provocó el asentamiento de partículas pesadas y gruesas cerca de la presa, mientras que los materiales ligeros y finos se concentraron más alejados en la zona de lago donde se localiza el tubo dren. Esta configuración queda muy bien marcada en la Fig. 48b donde se refleja la interfase entre el agua y los sólidos. De este modo, hacia el norte se localizaba el lago de agua y hacia el sur, alrededor del talud de la presa, se sitúa las partículas sólidas de mayor tamaño. Por lo tanto, la baja resistividad localizada cerca de la superficie al noroeste del Perfil 1 (Fig. 49) puede ser debida a la presencia de las partículas de menor tamaño, es decir, más ligeras. Además, sería una zona de mayor presencia de agua (litologías limo arcillosas), que podría explicar el crecimiento espontáneo de la vegetación (incluso juncos) en esta zona noroeste de la presa. Para el resto de la presa no aparece vegetación alguna, dado que las arenas tienen menor capacidad de retención de la humedad aparte de que el residuo se caracteriza por contener cantidades significativas de metales.

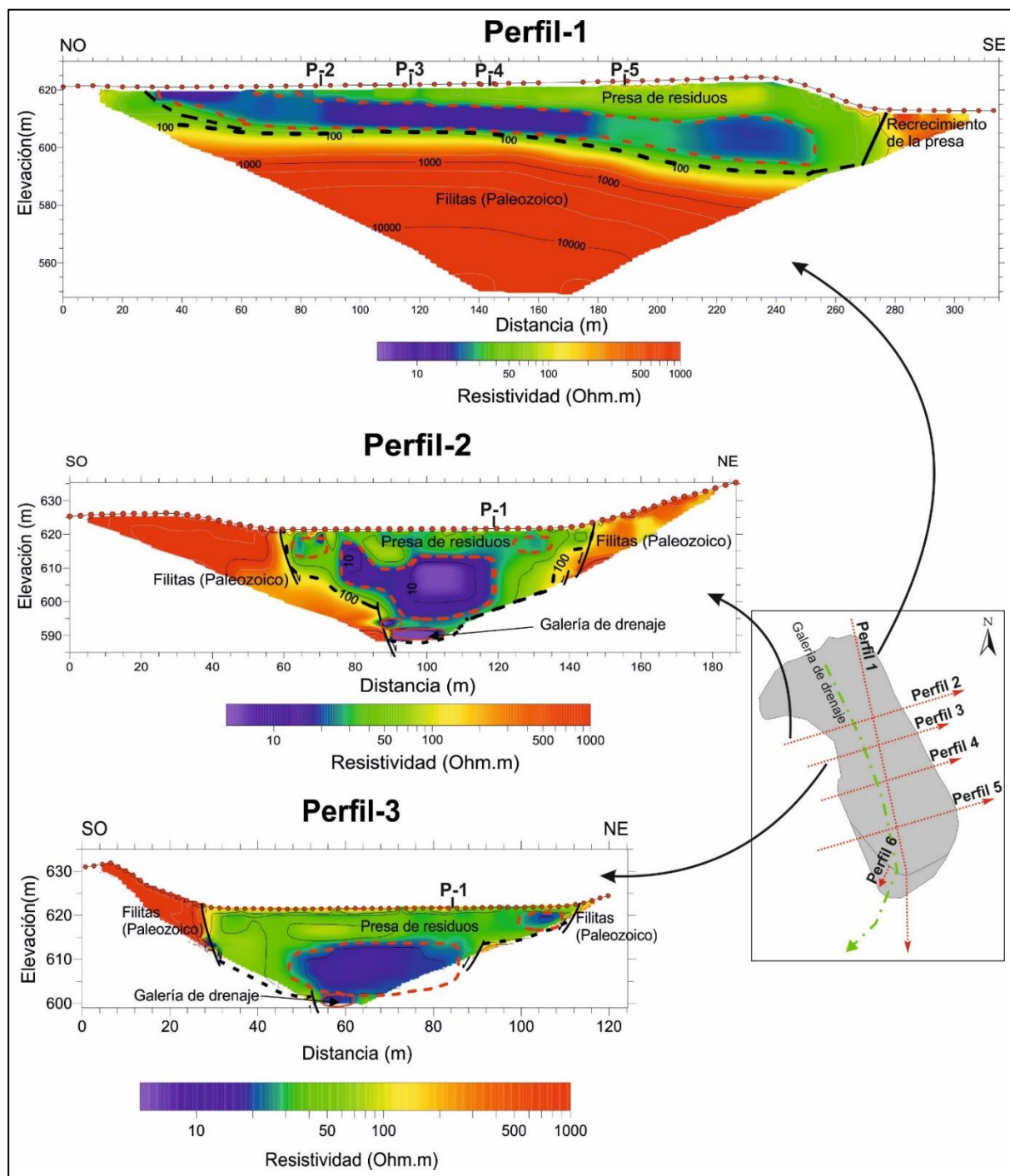


Figura 49: Perfil 1, perfil 2 y perfil 3 ERT de la presa Federico

Se han realizado 6 perfiles de ERT, uno dispuesto longitudinalmente (Perfil 1), 4 transversalmente al depósito de finos (Perfiles 2, 3, 4 y 5) y uno de detalle según la pendiente del talud de la presa Perfil 6. En las Fig. 49 y 50 se representan los perfiles de resistividad real obtenidos.

El Perfil ERT 1 (Fig. 49) con una longitud de 320 m. en dirección NO - SE alcanza una profundidad de 64 m. A partir de los parámetros geoelectricos obtenidos, se diferencian dos conjuntos: el más profundo se caracteriza por presentar valores altos de resistividad (entre 200 y más de 1.000 Ωm) que se corresponden con el sustrato paleozoico compuesto fundamentalmente por filitas con intercalaciones de cuarcitas. Estos materiales aparecen en la base del perfil observándose con una ligera caída hacia el SE. A techo de estos materiales se miden resistividades entre 100 y 200 Ωm que se asimilan a la alteración de las filitas. Sobre estos materiales se dispone directamente el residuo de flotación que presenta resistividades menores de 100 Ωm , compuesto por unos limos y arenas finas con un espesor de hasta 35 metros hacia el SE, junto al muro de la presa. Dentro del residuo podemos diferenciar dos respuestas eléctricas diferentes; una zona con resistividad entre 1 y 30 Ωm donde asumimos que el residuo tiene cierto grado de humedad y unos valores de entre 30 y 100 Ωm de un residuo seco. Los materiales resistivos que se observan en el extremo sureste del perfil corresponden a las gravas de mina que se utilizaron para conformar el muro de la presa.

El Perfil ERT 2 (Fig. 49) con una longitud de 180 m. alcanza una profundidad de 36 m. Al igual que en el anterior se diferencia claramente el residuo del basamento filítico. El residuo presenta también zonación, con mayor o menor resistividad en función del grado de humedad, observándose un núcleo de muy baja resistividad envuelto entre lodos más resistivos (menos húmedos). Hay que destacar los valores con baja resistividad que se observan en la parte baja del depósito (alrededor del metro 95) que se asocia a la presencia de la galería de drenaje de fondo sobre una base de gravas (Fig. 48a). Las filitas de base con alta resistividad, se presentan retocadas por fracturas que conforman la vaguada que sirve de hueco de vertido.

El Perfil ERT 3 (Fig. 49) con una longitud de 120 m. alcanza 24 m. de profundidad, se sigue observando el núcleo húmedo dentro del residuo y otra zona lateral hacia el NE, junto a las filitas que también presentan baja resistividad por encontrarse en el extremo de la presa, podría correlacionarse con zonas de lixiviación con la presencia de partículas de tamaño muy pequeño al tratarse de la zona de lago de agua en su construcción (Fig. 48b). En este perfil también se aprecia la posible presencia de la galería de desagüe de fondo con una respuesta de resistividades bajas (Fig. 48a). Hay que indicar que en todos los perfiles se observa dentro de la zona seca del residuo un cierto incremento de resistividad (entre 80 y 150 Ωm) que asociamos a la formación de costras debido a cambios en las características de las pulpas depositadas que

facilita fenómenos de oxidación. Lateralmente se observan las filitas paleozoicas resistivas en un contacto por fractura.

El Perfil ERT 4 (Fig. 50) con una longitud de 120 m. alcanza 24 m. de profundidad. Este perfil presenta la misma respuesta eléctrica, con un núcleo húmedo de baja resistividad (< 20 ohm.m) envuelto por residuos secos (20-100 Ohm.m). Se observa también la zona más conductora hacia el NE del perfil junto al contacto con las filitas, como posible zona de circulación de aguas dentro del residuo. También destacan los valores más altos de resistividad que asociamos a costras, que en este perfil se manifiestan con claridad en la superficie de la presa. Bajo la tónica general en la formación de este depósito las filitas se detectan en los extremos del perfil.

El Perfil ERT 5 (Fig. 50) con una longitud de 180 m. se alcanzan 36 m. de profundidad. Presenta una respuesta similar a los otros perfiles diferenciándose con claridad las filitas (resistividad superior a 200 Ohm.m) del residuo de flotación (resistividades inferiores a 200 Ohm.m). Las filitas aparecen trastocadas por una serie de fracturas que conforman la vaguada. Se observan también dentro del residuo zonas más o menos resistivas en función del grado de humedad, como en el núcleo central, en la zona lateral hacia el NE y en la galería de fondo (apoyada y rodeada de gravas (Fig. 48a)). Hay que destacar también las resistividades entre 80 y 150 Ω m medidas en el residuo que se asocian a la formación de costras.

Además de los perfiles realizados longitudinal y transversalmente, se realizó un perfil de detalle (Perfil ERT 6) con espaciado entre electrodos de 0,5 m. en el talud de la presa, para estudiar cómo se comportaba lateralmente el residuo y correlacionar con la campaña de geoquímica en la que las muestras recogidas coinciden con la posición que el perfil de ERT y IP. Se observan dos cambios de resistividad muy marcados, uno asociado al residuo sin alterar (5 a 100 Ω m) con un núcleo húmedo (5 a 20 Ω m), y otra zona de altas resistividades asociadas a las costras blanquecinas (precipitados salinos) que se observan dentro y en la superficie del residuo (Fig. 48d). En este caso, las resistividades medidas en la zona seca de costras blanquecinas (> 150 Ω m) son muy superiores a las medidas en la zona de residuo seco asociados a costras en los demás perfiles (< 150 Ω m). Destacar que la formación de estas costras en superficie (Fig. 48c) es muy superior en este perfil al resto de perfiles, esto es debido a que este perfil está realizado sobre el mismo talud de la presa.

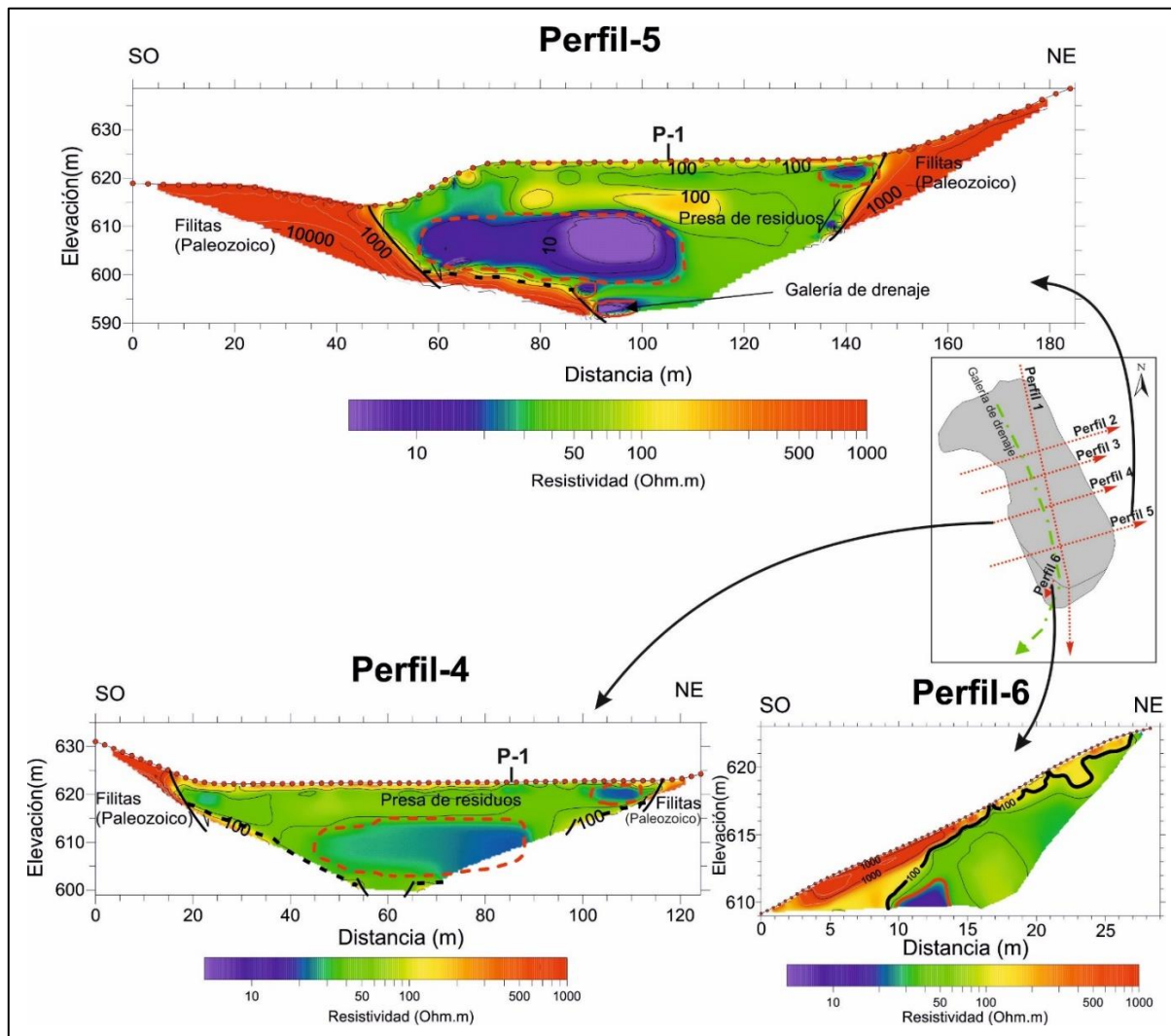


Figura 50: Perfil 4, perfil 5 y perfil 6 ERT de la presa Federico

En términos generales, se observa dentro del depósito de los residuos de flotación que la zona que presenta valores de resistividad más elevados aumenta de forma progresiva desde el Perfil 2 hasta el Perfil 5. Esta evolución coincide con el incremento de partículas de mayor tamaño, dado que por los aspectos constructivos de la presa las partículas más pesadas, de mayor tamaño, quedaban cerca del talud de la presa (Perfil 5), y las partículas de menor tamaño quedaban en el lago de agua (Fig. 48b) por la forma de deposición de las partículas (Perfil 2). Ya que los suelos arenosos presentan mayor resistividad eléctrica que los suelos limosos y arcillosos, estos últimos tienen una mayor capacidad de retención del agua, lo que disminuiría aún más su valor de resistividad eléctrica. En cambio, los suelos arenosos presentan menor capacidad de retención del agua, lo que haría de estos, zonas favorables para la formación de precipitados salinos (costras blanquecinas), como las que se observan en el talud de la presa (Fig. 48c). Por lo tanto, estas costras estarían asociadas a los valores de resistividad más altos localizados dentro del depósito.

Respecto a las zonas de humedad, por presencia de agua, corresponden a valores bajos de resistividad. Además, si se presenta cierta salinidad en el agua disminuiría aún más estos valores de resistividad. En otra presa de residuos mineros de este distrito minero, analizado en el trabajo (Rojas et al., 2019), se estudió la conductividad eléctrica del agua de poro y la humedad, en costras y precipitados salinos altamente solubles asociados a zonas de mayor humedad, observándose que la presencia de agua con cierta salinidad aumenta considerablemente los valores de conductividad, o lo que es lo mismo, bajos valores de resistividad $< 5 \Omega\text{m}$ (Fig. 49 y Fig. 50).

Los tamaños de partículas finas pueden retener una gran cantidad de metales debido a su gran superficie específica. Por lo tanto, se estima que las zonas de menor resistividad eléctrica (fig. 49 y Fig. 50) presentaran mayor concentración de metales.

Finalmente, en el perfil 2, 3 y 5 (Fig. 49 y Fig. 50) aparece en la parte baja del depósito unas resistividades muy bajas que no pueden estar relacionadas con un comportamiento diferente del propio residuo y se encuentran sobre las filitas. Estas resistividades se asocian a la galería de drenaje de fondo que discurre longitudinalmente a la presa. La galería se encuentra recubierta por gravas en todo su perímetro, relacionando los valores bajos de resistividad medidos con un alto grado de saturación.

9.3. Polarización inducida (IP)

En los 6 perfiles realizados también se ha realizado polarización inducida tomando medidas de cargabilidad aparente que han sido invertidas para obtener modelos de cargabilidad del subsuelo (Fig. 51 y Fig. 52). Los valores obtenidos permiten diferenciar tres niveles de cargabilidad: bajos (0 – 8 mV/V), medios (8 – 18 mV/V) y altos/muy altos (18 -30 mV/V).

El Perfil 1 IP (Fig. 51) presenta en general bajos valores de cargabilidad (0 a 8 mV/V), destacando una anomalía media (8 – 18 mV/V) centrada en el residuo que asociamos a una posible zona enriquecida en sulfuros metálicos. En el extremo SE, se aprecian dos máximos que podrían relacionarse con objetos enterrados en el muro de gravas de contención de la presa. Por lo tanto, esas anomalías estarían fuera del depósito y no serían de interés.

El Perfil 2 IP (Fig. 51) presenta bajos valores de cargabilidad, su valor más elevado (3 mV/V) se encuentra en el parte central desplazado hacia el noreste que conecta desde la superficie hasta el contacto con el sustrato.

El Perfil 3 IP (Fig. 51) destaca la gran anomalía que se encuentra en el centro del residuo y se extiende hacia el fondo (aunque también se proyecta hacia arriba). Dicha anomalía es asociada con la presencia de la galería de desagüe de fondo y las gravas de relleno que la envuelven (Fig. 48a y Fig. 48d), gravas que se encuentran saturadas de agua enriquecida en metales. Los dos pequeños máximos que se observan hacia el suroeste y cerca de la superficie, pueden ser zonas también enriquecidas en metales.

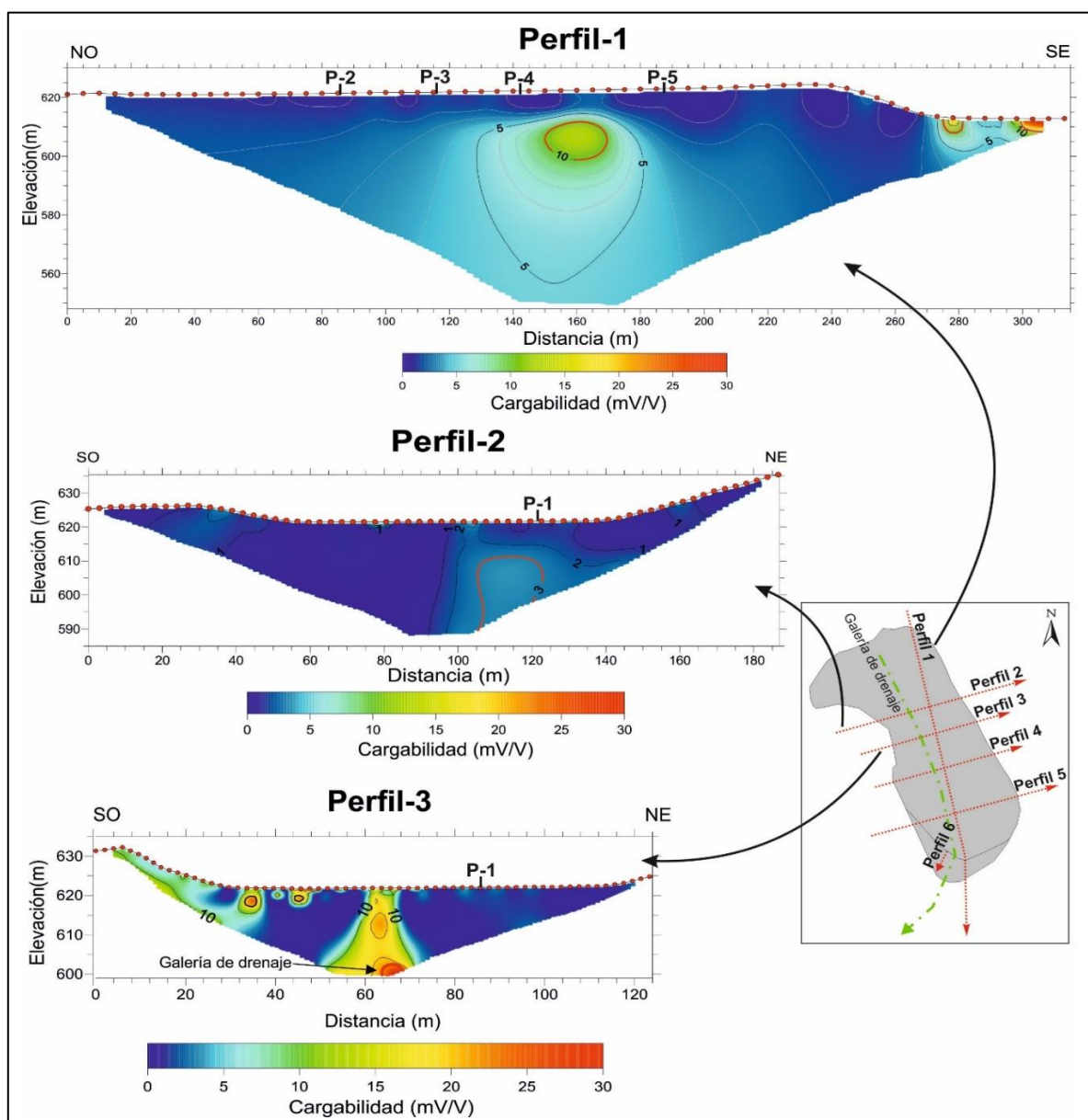


Figura 51: Perfil 1, perfil 2 y perfil 3 IP de la presa Federico

El Perfil 4 IP (Fig. 52) presenta valores bajos de cargabilidad, aunque se observa la presencia de una anomalía en la parte inferior que asociamos al desagüe de fondo. En este caso, tanto la superficie como el valor de esta anomalía es pequeña, debido a un menor grado de humedad (véase el Perfil 4 de la Fig. 52), y un menor contenido de metales. Esta menor humedad también viene justificada por encontrarse este perfil cercano al talud de la presa que contiene partículas de mayor tamaño.

El Perfil 5 IP (Fig. 52) tiene dos comportamientos en la respuesta de cargabilidad, unos valores bajos tanto en el residuo como en las filitas, y unos valores entre 8 y 18 mV/V que se observan tanto hacia el suroeste como en el fondo del residuo. Estos valores altos de cargabilidad son asociados con zonas enriquecidas en sulfuros metálicos que contienen cierto grado de humedad (véase el Perfil 5 de la Fig. 50). La zona más profunda se corresponde con las gravas saturadas que recubren la galería de drenaje. La otra zona se ubica cerca del talud de la presa, y es asociada a un cierto grado de humedad y contenido metálico (Fig. 50).

El Perfil 6 IP de detalle (Fig. 52), presenta un valor de fondo bajo de la cargabilidad, y una zona con valores altos y muy altos (8 – 30 mV/V) en la superficie de la parte baja del talud de la presa. Estos valores altos son asociados a un enriquecimiento metálico, que en este caso relacionados con las costras blanquecinas que se observan en la superficie del talud (Fig. 48c). Por lo tanto, encontramos que tenemos zonas de alta cargabilidad y alta resistividad, ya que estas costras blanquecinas, ricas en metales, aparecen en zonas secas asociadas a los tamaños mayores de partículas. En la zona de valores altos de cargabilidad que se observa al pie del talud la anomalía se prolonga hacia abajo quedando abierta.

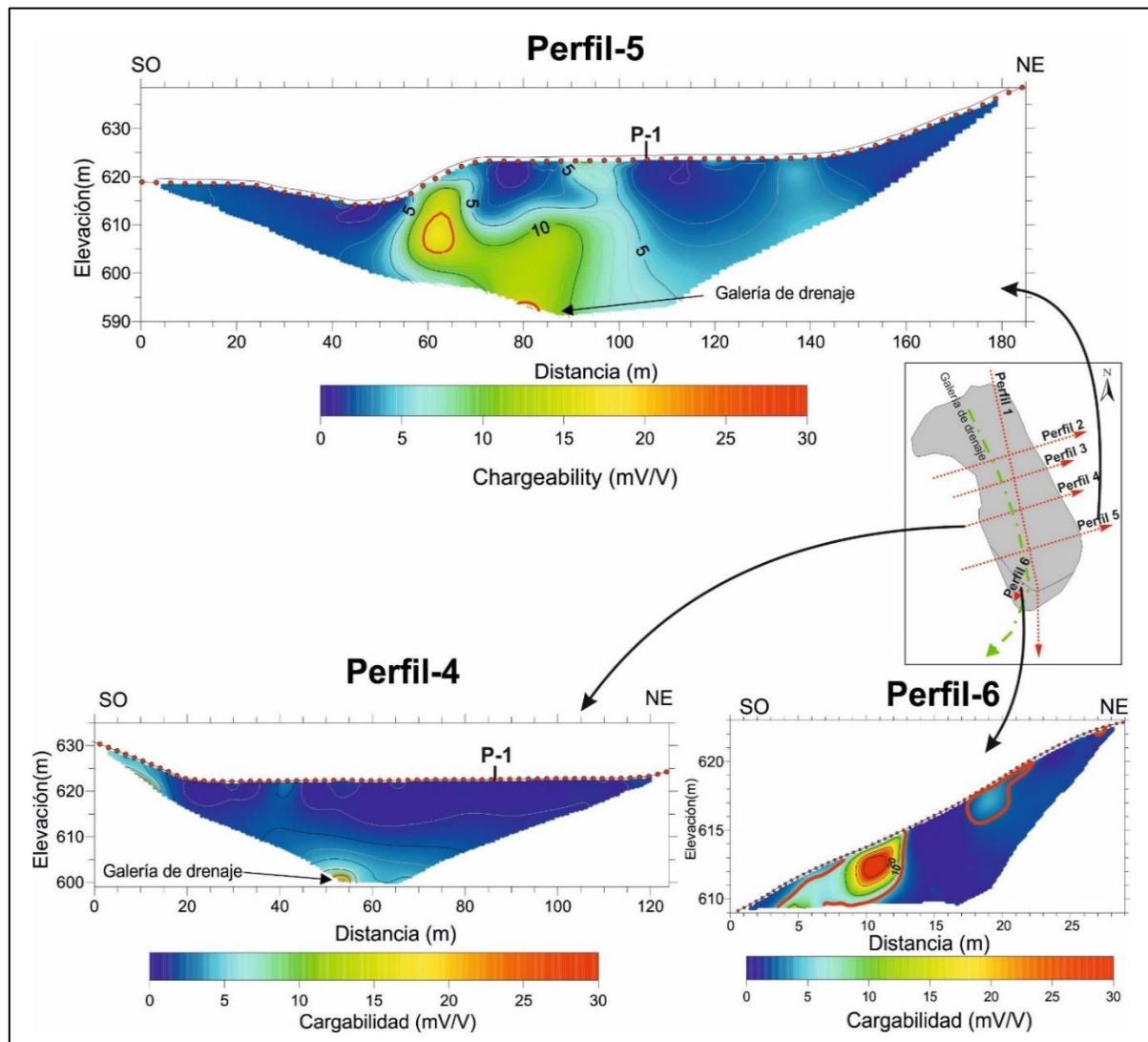


Figura 52: Perfil 4, perfil 5 y perfil 6 IP de la presa Federico

Posicionando todas las grandes anomalías encontradas en los perfiles de cargabilidad, encontramos una relación lineal para la de los Perfiles 3, 4 y 5. La trayectoria que tiene la unión de estas tres anomalías coincide con la dirección de la galería de desagüe. Por lo tanto, quedaría definida la posición de dicha galería dentro del depósito de residuos mineros, que podría relacionarse también con la anomalía del Perfil 6 que queda abierta en profundidad en el límite inferior. Indicar finalmente que el Perfil 1 iría paralelo a la dirección de la galería de desagüe, sin cruzar nunca con ella.

9.4. Método electromagnético (TDEM)

Con este método se pretende obtener perfiles de resistividad de la presa de residuos Federico, con la idea de compararlos con los pseudosecciones de resistividad obtenidas con la tomografía eléctrica. Para ello, los perfiles realizados son coincidentes con el Perfil 1 y Perfil 4 de tomografía eléctrica. De esta forma se podrá verificar si las respuestas de ambas técnicas son comparables.

Por tratarse de una técnica poco aplicada en este tipo de estructuras, se tratará de definir los parámetros de medida en campo que tengan un mejor comportamiento en residuos mineros. Finalmente, se realizará la inversión de cada una de las estaciones (1-D) y la de cada perfil (2-D).

9.4.1. Parámetros de medida seleccionados para TDEM

Para cada una de las estaciones de medida de los perfiles TDEM, se han tomado distintas medidas, variando los parámetros de configuración de loops, amperaje de inyección, voltaje o tiempo de medida. A continuación, se describen las distintas variables utilizadas en búsqueda de las medidas más estables para nuestro caso. Las curvas de decaimiento se obtienen y se comparan utilizando el software TEMBIN.

En la Fig. 53 se observan dos curvas de decaimiento del voltaje inducido, tomadas en la Estación 2 (a 10 m. del origen) del Perfil 1 con una configuración de single loop. Ambas curvas mantienen constantes el área del loop ($20 \times 20 = 400 \text{ m}^2$), el amperaje (2 A) y la ventana temporal (20 ms), variando exclusivamente el voltaje. Así, la curva de color rojo corresponde con la inyección de un voltaje de 10V y en la curva de color verde un voltaje de 1V. Se comprueba mucha mayor estabilidad en la medida con 10 V para los primeros 0,1 ms (Fig. 53).

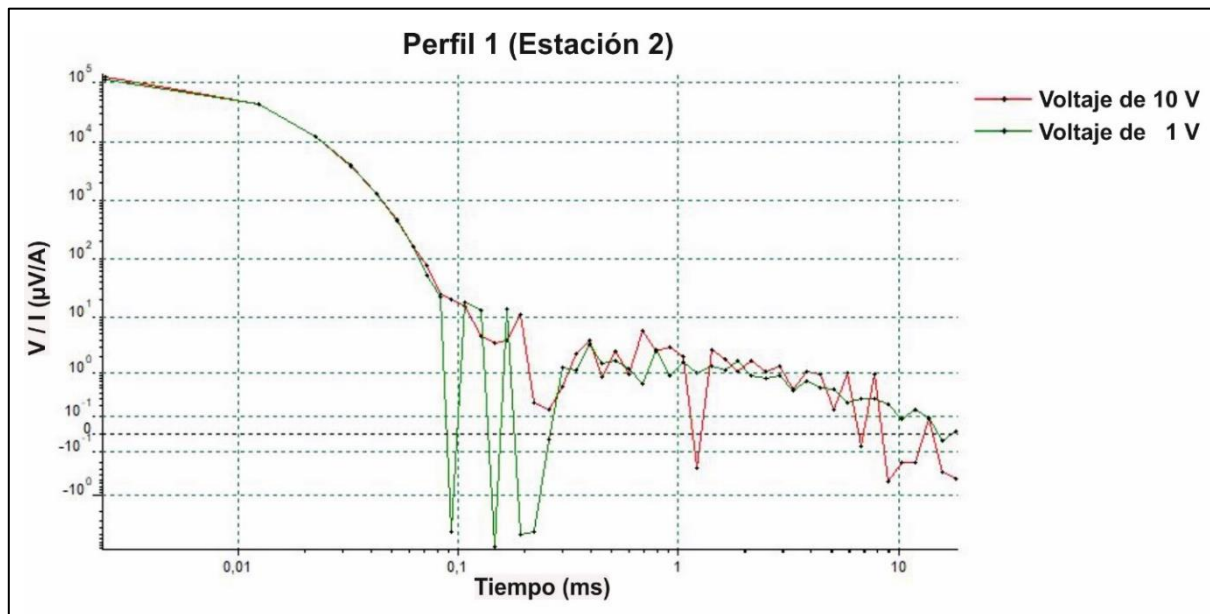


Figura 53: Curva decaimiento del voltaje TDEM para diferentes voltajes de inyección

Por otro lado, en cada uno de los ensayos, la ramp time será directamente proporcional al amperaje utilizado (Christiansen et al., 2006). En nuestro caso, según las especificaciones técnicas del equipo, el ramp time será $2 \mu\text{s}$ o $3 \mu\text{s}$ dependiendo de que la corriente inyectada sea de 1 o 5 A, respectivamente (para loops de $20 \times 20 \text{ m}^2$). Como ejemplo, en la Fig. 54 se señalan las medidas tomadas en la Estación 2 del Perfil 1. Al ser el momento magnético tan bajo, no se detectan mesetas significativas variando la intensidad (Fig. 54).

En la Fig. 54 se observan tres curvas de decaimiento del voltaje inducido tomadas en la Estación 2 (a 10 m. del origen) del Perfil 1, para una configuración de single loop. Las tres curvas mantienen constantes el área del loop ($20 \times 20 = 400 \text{ m}^2$), el voltaje (1 V) y la ventana temporal (20 ms), variando exclusivamente el Amperaje. Así, en las curvas de color rojo, verde y amarillo se utilizan amperajes de 1, 2 y 5 amperios, respectivamente. Se comprueba mucha mayor estabilidad en la medida con amperajes bajos para los primeros 0,1 ms (ver Fig. 54). Este trabajo sistemático de medidas se realiza en todas las estaciones. Valga el otro ejemplo de la Fig. 54, en la que se representan las curvas de decaimiento del voltaje inducido de la Estación 17 (a 160 m. del origen), en esta ocasión, con un voltaje de 10 V. En las curvas de color rojo, verde y amarillo se utilizan amperajes de 1, 2 y 5 Amperios, respectivamente. En esta ocasión también se comprueba que tiene mayor estabilidad la medida con amperajes bajos para los primeros 0,1 ms (Fig. 54).

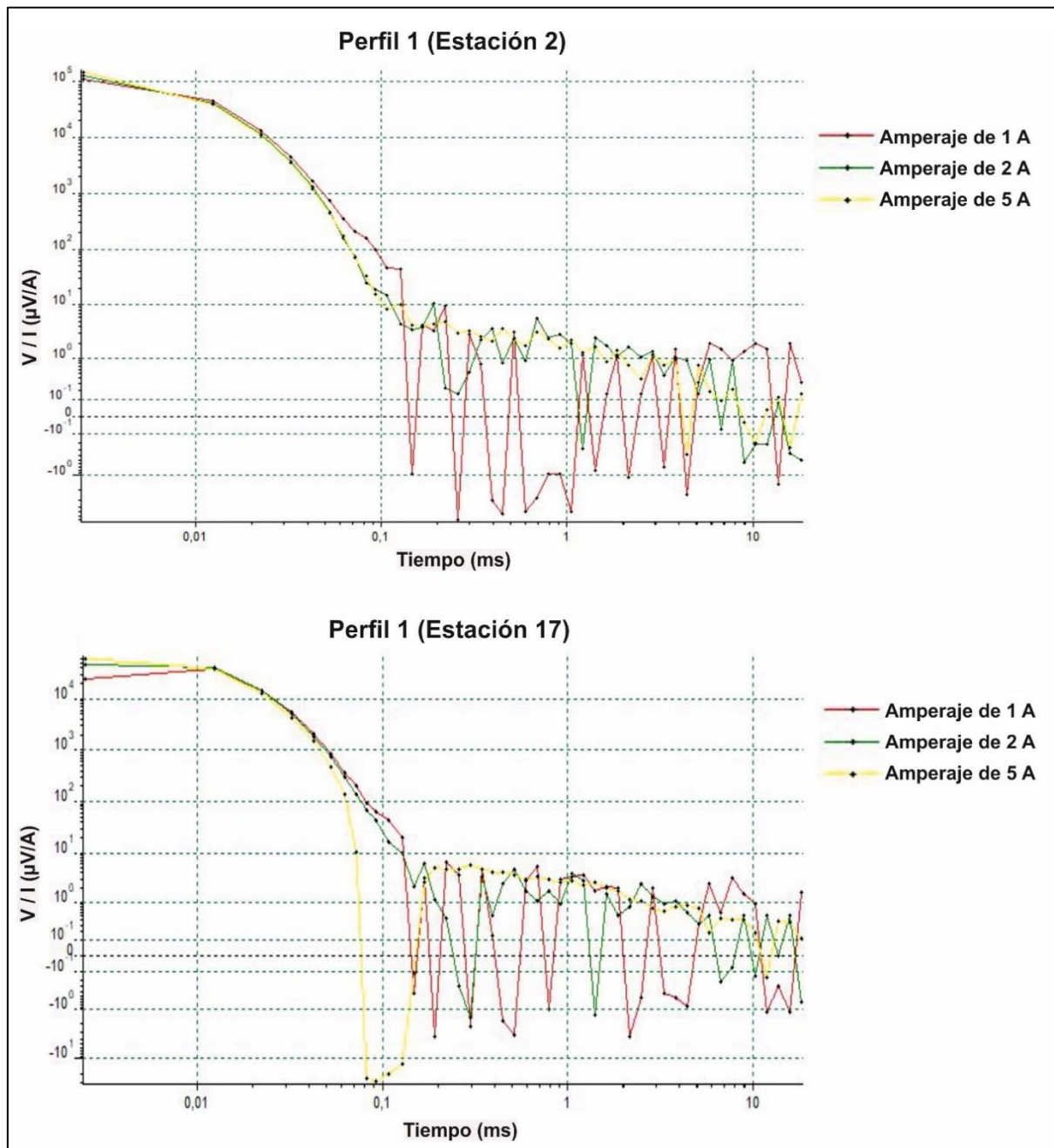


Figura 54: Curva decaimiento del voltaje TDEM para diferentes amperajes de inyección

Otro factor analizado ha sido el tiempo de medida. En principio, a mayor intervalo de tiempo, se alcanzará mayor profundidad de investigación (Spies, 1989). En nuestro caso se han utilizado distintos Time-off en todas las estaciones (10, 20 y 100 ms). Si se analizan las distintas curvas se deduce que, a tiempos mayores de 0,2 ms, el nivel de ruido aumenta considerablemente y los valores de voltaje son extremadamente bajos. Por ello, ese mayor intervalo de tiempo de medida debe ser despreciado por la escasa fiabilidad de los datos obtenidos.

Todas las curvas anteriormente comentadas se ejecutaron con single loop. Posteriormente, se repiten las lecturas en todas las estaciones con las distintas variables pero utilizando un dispositivo de central loop. Como ejemplo, en la Fig. 55 se representan las curvas de decaimiento obtenidas en el perfil 2, en este caso para la Estación 2 (a 10 m. del origen) utilizando, por un lado, dispositivo Centrado (Central Loop), y por otro, dispositivo único (single Loop). Las curvas de color rojo y verde con dispositivo único son más estables que las curvas de color amarillo y morado con dispositivo centrado. De todo ello se deduce que por la escasa profundidad a la que estamos trabajando, el uso del dispositivo único (Single Loop) es más adecuado.

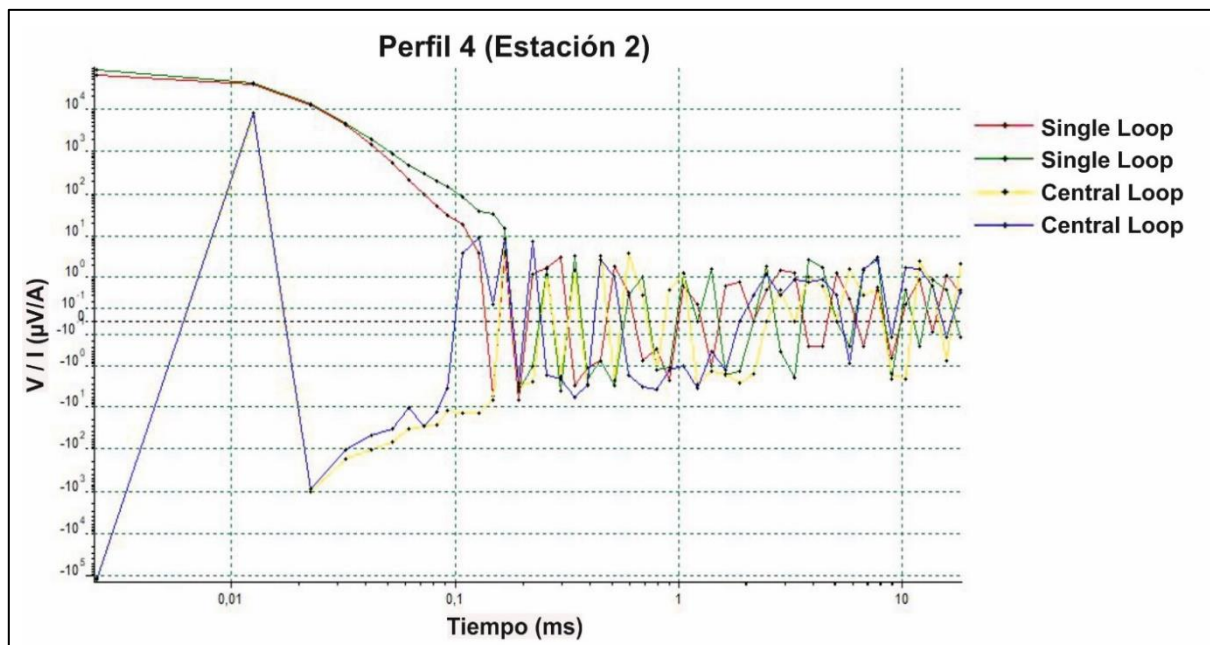


Figura 55: Curva decaimiento del voltaje TDEM para configuraciones Single Loop y Central Loop

Por último, en este análisis de valores óptimos a emplear, se barajó la posibilidad de utilizar una resistencia en serie en el cable transmisor. El fabricante lo aconseja cuando el bucle emisor es inferior a 50 x 50 m. En la Fig. 56 se representan medidas tomadas en el Perfil 2, para la Estación 2 (a 10 m del origen). Todas las medidas se realizan con dispositivo único, con una configuración de 2 Amperios y 10 Voltios. La curva de decaimiento de color rojo se realiza con una resistencia en serie de 500 Ohmios y la curva de color verde sin resistencia. Al comparar ambas curvas se comprueba que se consigue más estabilidad en las medidas con resistencia para los primeros 0,2 ms de tiempo.

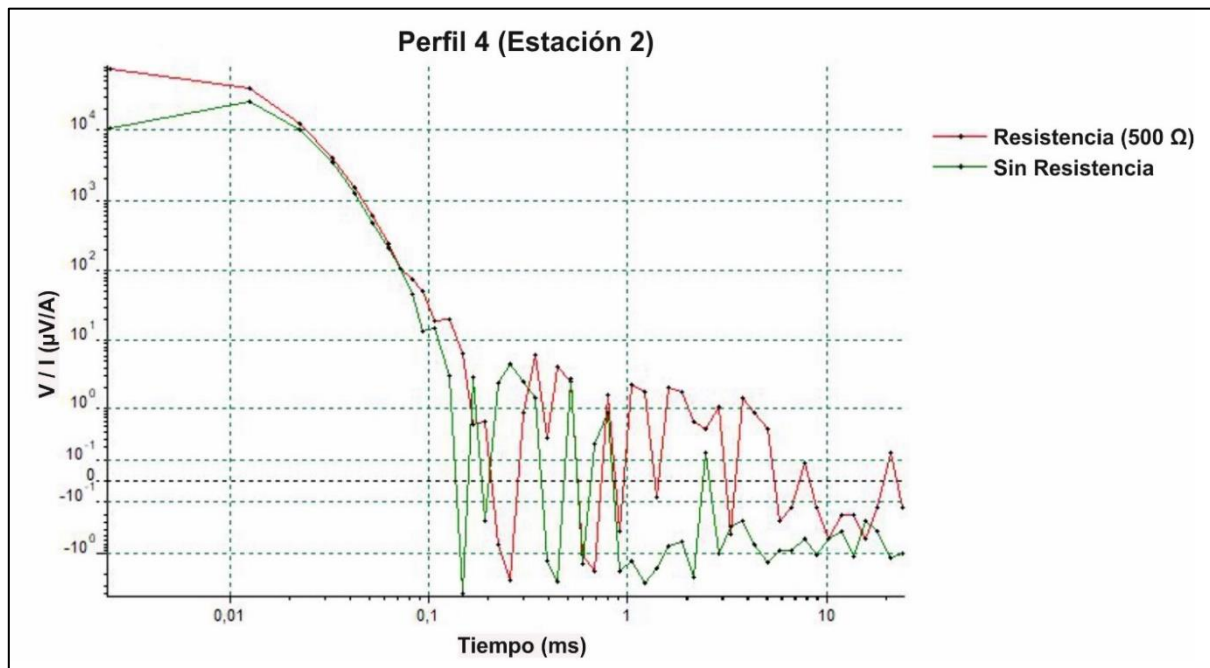


Figura 56: Curva decaimiento del voltaje TDEM con y sin resistencia

A partir de los ensayos realizados, podemos deducir que el comportamiento es más estable en los primeros metros utilizando amperaje bajo (2 A), voltaje alto (10 V), tiempos cortos (0,2 ms de tiempo), con bucle único y resistencia en serie. Se elegirán las curvas con estos parámetros para realizar la inversión mediante el software ZONDTEM1D.

9.4.2. Inversión y discusión de las curvas TDEM

Basándonos en el análisis de distintas configuraciones del apartado anterior, se han seleccionado los parámetros de las curvas para el proceso de inversión en cada una de las estaciones de cada perfil.

A modo de ejemplo, en las Fig. 57 se representan las curvas de inversión en un punto de cada extremo del Perfil 1, concretamente la Estación 2 y la Estación 11 que se encuentran a 10 m. y a 100 m. del origen, respectivamente (Fig. 57a y Fig. 57b). Así, en cada figura aparece la representación de curvas de voltaje inducido (líneas azules) y de resistividades aparentes (línea roja) en función del tiempo. Para cada una de ellas se observa el ajuste entre la línea de campo y la del modelo del software ZONDTEM1D (tanto para el voltaje como para la resistividad aparente de color azul y rojo, respectivamente). Además, se incluye la interpretación tras la inversión de los datos (las líneas rectas en rojo representan la resistividad

en función de la profundidad). Esta misma operación de inversión se repite en todas las estaciones, tanto del Perfil 1 como del Perfil 4.

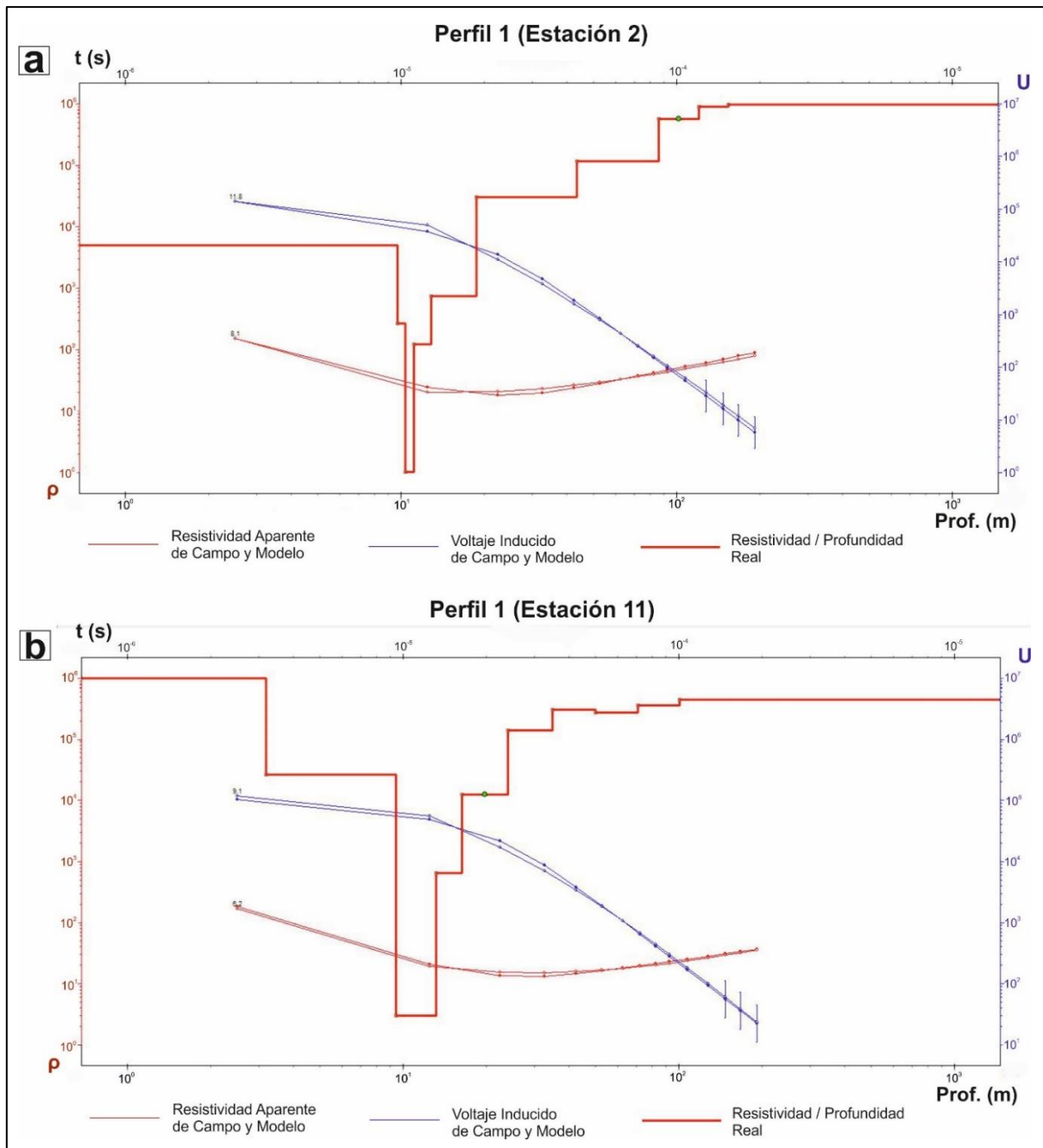


Figura 57: Inversión 1-D para los datos obtenidos la Estación 2 (Fig. 57a) y la Estación 11 (fig. 57b) del Perfil 1 TDEM

Tras la inversión de los datos, en las curvas de resistividades/profundidad, se observan resultados muy parecidos para Fig. 57a y Fig. 57b. En ambos casos, existe un resistivo en los primeros metros que se asocia a los lodos no saturados. En cambio, la bajada de la resistividad se asocia a la presencia de lodos saturados en agua. A mayor profundidad, el aumento de los

valores de la resistividad se correlaciona con el basamento filítico de la balsa. En cualquier caso, hay que destacar que las limitaciones del equipo empleado (no dispone de la opción Time Series) no permite la toma de muchas medidas en la parte superior, lo que nos dará modelos muy simples.

En cualquier caso, aunque las curvas TDEM pueden determinar el espesor de las balsas, sin embargo, tal como ya han señalado otros autores (Fitterman & Stewart, 1986), no permiten establecer el valor correcto de la resistividad de cada nivel (obsérvese el valor de la resistividad tras la inversión y las litologías propuestas en la Fig. 58).

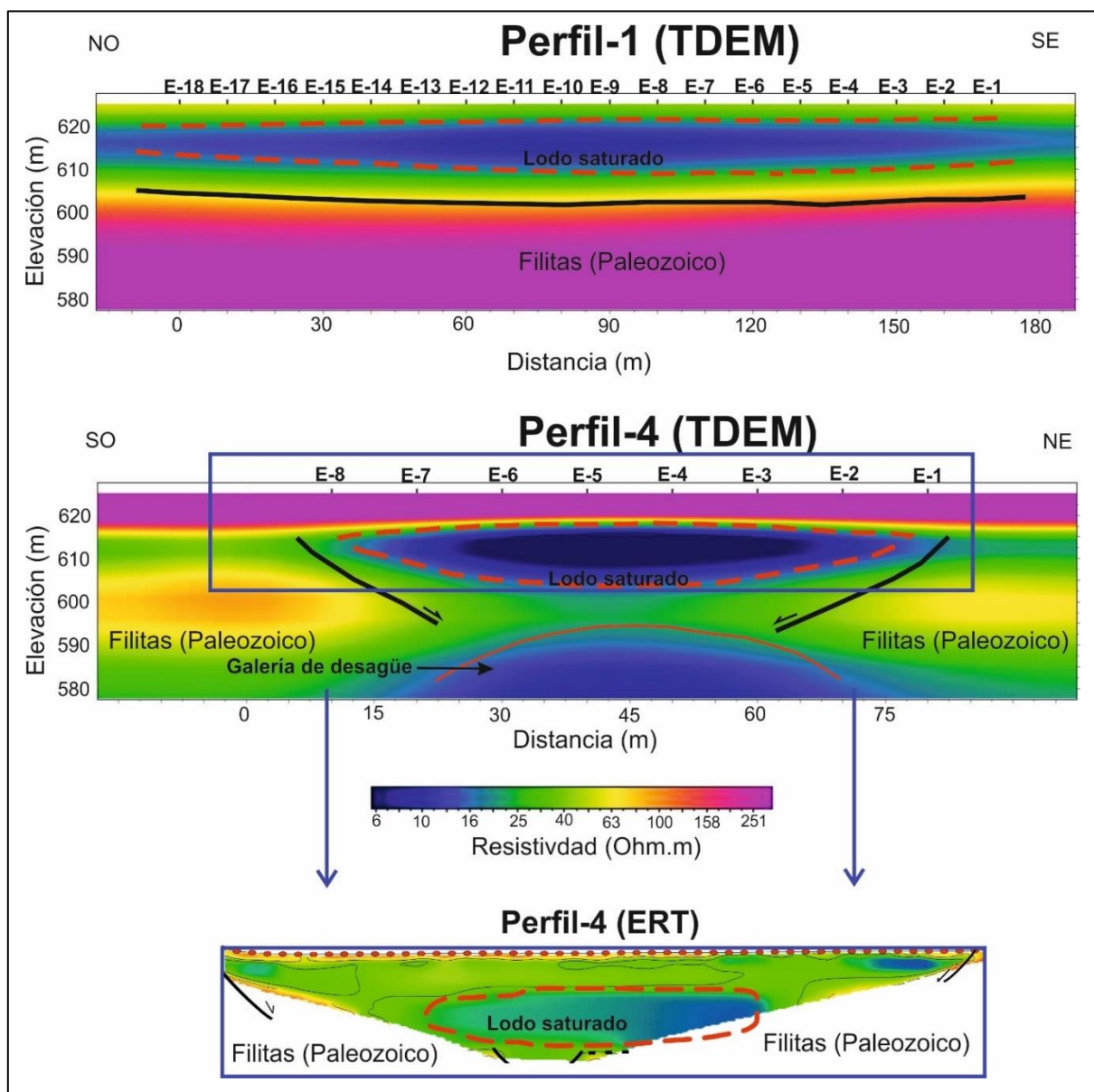


Figura 58: Inversión en 2-D del Perfil 1 y el Perfil 4 de TDEM, se muestra comparativa del Perfil 4 TDEM respecto al Perfil 5 ERT, los cuales son coincidentes en posición

Mediante el programa ZONDTEM1D, para los dos perfiles realizados se abren, se procesan y se invierten todas las curvas a la vez, obteniéndose un modelo de pseudosección. Ese resultado se exporta con extensión .t2d para que pueda ser utilizado por el programa ZONDTEM2D. En la Fig. 58 (Perfil 1 y Perfil 4) se representan las secciones 2D obtenidas para cada uno de los dos perfiles. Además de mostrar una comparativa del Perfil 4 con la técnica de tomografía eléctrica (ERT). En cada uno de los perfiles se detecta un nivel somero con valores medios de resistividad, que correspondería al relleno de lodos no saturados. Por debajo aparecen facies más conductoras que se correlacionarían con lodos saturados de menor tamaño de partícula y, como hemos visto mediante ERT y IP, ricos en metales. El tercer nivel en profundidad se caracteriza por presentar facies más resistivas, que se correlacionaría con el zócalo de la balsa (filitas paleozoicas).

En el Perfil 1 (TDEM) de la Fig. 58 se observa, respecto al obtenido por el método ERT (Fig. 49), que no hay un aumento de la resistividad hacia el noroeste por la presencia del talud de contención de la presa, formado por materiales resistivos. Esto es debido a que la Estación 1 es realizada en el límite de la coronación del talud sin haberse realizado estaciones de medida en el talud. Por lo tanto, no hemos tocado con ninguna medida el talud de la presa.

En el Perfil 4 (TDEM), a unos 25 m. de profundidad se advierte una bajada de resistividad que se extiende en profundidad y lateralmente, no observándose el zócalo resistivo. Esta zona de baja resistividad es debida a la presencia de la galería de desagüe que atraviesa la presa de residuos, que como hemos descrito está recubierta de gravas saturadas en agua. Para los Perfiles de ERT esta galería es localizada, pero solo a techo. En este caso si se atraviesa en su totalidad, pero debido a la escasez de medidas en lo más superficial se distorsiona la dimensión real de la galería de desagüe. Esta bajada de resistividad a profundidad no aparece en el Perfil 1, ya que este no pasa por la trayectoria de dicha galería.

Por otro lado, en esta discusión se comparan los resultados de los métodos electromagnéticos y los eléctricos en la auscultación de la balsa. Así, en la Fig. 58 se compara el Perfil 4 TDEM con el Perfil 4 ERT. Aunque el perfil TDEM es muy sencillo (dada la escasez de medidas en la parte superior), se ven ciertas semejanzas en los dos casos, se detectan los tres niveles de lodos secos, lodos saturados y basamento filítico, e incluso los espesores de los mismos se correlacionan bien.



Universidad de Jaén

10. Conclusiones

10. CONCLUSIONES

Los sedimentos del río Grande y sus afluentes Renegadero y Campana presentan elevados contenidos en Cd, Ag, Co, Ni, Cu, As, Zn, Ba y Pb, en los dos ambientes de sedimentación estudiados, el lecho vivo (canal) y la llanura de inundación. Los valores medios en los depósitos de la llanura de inundación para estos metal(oid)es son de: 4, 5, 14, 27, 90, 116, 659, 2.622 y 5.452 mg kg⁻¹, respectivamente. Estos valores son muy superiores a los del fondo geoquímico regional y a los establecidos en los niveles genéricos de referencia de las normativas gubernamentales. Destacan por encima del resto el As, Ba y Pb, con valores máximos de concentración de 192, 11.762 y 15.533 y mg kg⁻¹, respectivamente. Señalar que la normativa holandesa establece máximos admisibles para estos elementos (As, Ba y Pb) de 76, 625 y 530 mg kg⁻¹, respectivamente. Esta concentración anómala se relaciona con los pasivos mineros existentes en la esta cuenca de río Grande, constituidos por antiguas instalaciones mineras, escombreras de mina, escombreras de rechazo de gravimetría y presas de finos de flotación. Las concentraciones medias son algo superiores en las muestras tomadas en la llanura de inundación que en las del lecho vivo, presentando el Pb un comportamiento más desigual, con numerosos picos que indican gran variabilidad y poca movilidad. Por el contrario, el As tiene una distribución más homogénea a lo largo de la cuenca, y generalmente no coinciden sus concentraciones máximas con las del Pb.

Se han empleado técnicas estadísticas univariante y multivariante con el fin de conocer por un lado la interrelación y por otro la variabilidad de cada uno de los metal(oid)es estudiados en los sedimentos del cauce para determinar la presencia de anomalías. De este modo, se deduce que el Pb, As y Ba, con un comportamiento lognormal (anómalo), presentan una gran variabilidad y dispersión (en especial para el Pb y Ba), con numerosos valores extremos.

La estadística multivariable, y en concreto el análisis de componentes principales, ha permitido relacionar los metales que tienen un comportamiento más afín, tanto en lecho vivo como en la llanura de inundación. Se han deducido cuatro componentes que explican una varianza total de un 80,2 % en el lecho vivo y de un 83,1 % en la llanura de inundación.

Los factores medioambientales calculados indican la existencia de un alto grado de afección por metales en los sedimentos de la cuenca. De todos los elementos relacionados con la paragénesis mineral, se han seleccionado los elementos Ag, As, Ba, Cd, Pb y Zn considerados

de riesgo por las legislaciones medioambientales, presentando un grado de contaminación de moderado a alto. En los mapas de variación espacial se obtiene para el Pb que las anomalías se presentan en el lecho vivo, tanto en el río Renegadero como en el de la Campana, claramente relacionadas con las labores mineras, en la llanura de inundación las afecciones son más intensas y extensas relacionadas con episodios de crecidas, tanto en el tramo final del Renegadero como en el tramo medio del río Grande. En estos mapas el As tiene una alta incidencia en los sedimentos de toda la cuenca, tanto en el lecho vivo como en la llanura de inundación, quedando por debajo de concentraciones elevadas de As el tramo alto del río Renegadero. El mapa de reparto del índice de carga de contaminación (PLI), muestra mayor intensidad en los sedimentos del lecho vivo en el tramo alto del río Grande, tramo bajo del río Renegadero y todo el río Campana.

Todos estos resultados ponen de manifiesto el grado de afección de esta cuenca por los residuos generados de la actividad minera y que fueron acumulados sin ninguna medida preventiva tras el abandono. Por ello se requiere la atención de las administraciones competentes para la toma de medidas de remediación.

Al igual que ocurre para suelos, la legislación aplicable sobre el estado de las aguas superficiales (Real Decreto 817/2015) también establece límites máximos de los contenidos en ciertos elementos disueltos que pueden estar presentes en las aguas continentales.

En la cuenca hidrológica del río Grande, a pesar de las descargas de aguas ácidas por los diferentes socavones de minas, los valores de pH de las aguas del río suelen ser neutros o ligeramente alcalinos, no detectándose aguas ácidas en ninguno de los puntos de muestreo por tratarse zonas de mezcla. El ambiente es oxidante, con valores de oxígeno disuelto por encima de $6,5 \text{ mg L}^{-1}$ y un potencial redox en torno a 200 mV. Durante el periodo de aguas altas, todas las aguas presentan facies mixtas sulfatada - bicarbonatada cálcico - magnésica, muy parecidas entre sí, y con valores bajos para el total de sólidos disueltos (generalmente inferior a 200 mg L^{-1}), aunque aumentan ligeramente aguas abajo. En periodo de aguas bajas, la situación es diferente entre los distintos afluentes: el río Grande se caracteriza por presentar facies sulfatadas cálcico - magnésicas a magnésico - cálcicas en todo su cauce. Sin embargo, en el Renegadero, las hidrofacies varían de sulfatada magnésica en cabecera a sulfatada cálcicas aguas abajo. De ello se deduce una mayor influencia de los pasivos mineros en la parte alta de este afluente.

En el piezómetro de la presa de flotación de la Aquisgrana se obtiene una elevada cifra del total de sólidos disueltos representada en gran parte por la cantidad de sulfatos (1.827 mg L^{-1}), además el contenido de metal(oid)es es muy superior al resto de puntos de muestreo. Por lo tanto, queda evidente la gran importancia que tienen estos residuos mineros en la incorporación de metal(oid)es disueltos a las aguas de los ríos.

En las aguas se ha aplicado la misma herramienta estadística multivariante de los sedimentos. Destacar que se repite afinidad para los grupos de elementos traza As – Cu, Pb - Sr, V – Zn y Co – Mn, los cuales están relacionados con las mineralizaciones del distrito minero.

Se han detectado que las concentraciones de Cd y Pb en las aguas superan los valores límite establecidos por la Norma de Calidad Ambiental para aguas superficiales en todos los tramos de los ríos Grande y Renegadero, así como en los sectores de cola del embalse. También se obtuvieron concentraciones en As, Cu y Pb en las aguas del embalse con valores superiores al máximo admisible para consumo humano (Real Decreto 314/2016), circunstancia que resulta especialmente alarmante.

Dado que el Cd, que suele estar genéticamente relacionado a los sulfuros de zinc (esfalerita) que aparecen como mena en este distrito, y el Pb, presente en la galena, son la justificación de sus elevados contenidos presentes en las aguas superficiales. Por lo tanto, estos deben estar relacionados con la presencia de sulfuros en los numerosos pasivos ambientales mineros que existen también en zonas de la cuenca media de estos cauces.

A partir de los estudios realizados en los suelos y las aguas de la cuenca del río Grande así como la identificación de los focos contaminantes, se seleccionó la presa de finos de flotación de la mina Federico, una de las más importantes del distrito, donde se han empleado métodos geofísicos como técnicas indirectas de estudio en los pasivos ambientales mineros. Las técnicas geofísicas utilizadas, han sido eléctricas y electromagnéticas.

Dentro de las técnicas eléctricas se ha utilizado la tomografía eléctrica (ERT) y la polarización inducida (IP). En primer lugar, se ha definido el dispositivo y las configuraciones más apropiadas para la auscultación de este tipo de residuo minero. Concretamente se ha seleccionado el dispositivo Wenner-Schlumberger, con el que se han realizado perfiles de resistividad y cargabilidad obteniéndose una buena resolución.

En los perfiles de resistividad eléctrica (ERT) realizados se diferencian con claridad los residuos mineros de la roca de base (en este caso, filitas del Paleozoico). El método permite deducir, por un lado, la morfología del sustrato filítico controlado por la presencia de fracturas y que conforma la vaguada que sirve de almacén del rechazo de flotación. Por otro lado, permite deducir cambios en el interior del residuo, diferenciándose zonas húmedas y secas, que están directamente relacionadas con tamaños de partículas pequeños y grandes, respectivamente. Además, se localizan niveles que se asocian a un mayor contenido en sulfuros metálicos. Además, se ha conseguido detectar y posicionar la antigua galería de drenaje de fondo de la presa.

La polarización inducida (IP) completa la información obtenida con ERT y TDEM, mostrando tres niveles de cargabilidad que asociamos al valor de fondo del residuo, a niveles con enriquecimiento en sulfuros asociados a costras y a la presencia de la galería de desagüe de fondo.

El método electromagnético utilizado ha sido el dominio de los tiempos (TDEM), ha permitido correlacionar y verificar los resultados obtenidos con las técnicas eléctricas. Los resultados obtenidos son comparables, lo que permite comprobar el correcto funcionamiento de las distintas metodologías escogidas para el estudio de este tipo de residuos.

En el caso de los perfiles de resistividad obtenidos por el método electromagnético en el dominio de los tiempos (TDEM) los cambios de resistividad son coincidentes con los obtenidos por el método eléctrico (ERT). En este caso la información que aportan permite detectar el contacto con el sustrato filítico y las principales zonas húmedas y secas del interior de la presa.

La presa analizada almacena los estériles producidos en el proceso de concentración por flotación de la galena. En este proceso, los equipos están dimensionados y configurados para trabajar siempre con la misma ley de partida en el todo uno, para obtener un concentrado final de alta ley y unos estériles sin contenido metálico. La presencia de metal(oid)es en el residuo (con una ley por encima de un determinado valor), puede ser debido a cambios en las leyes y volúmenes de entrada del todo uno que entra en planta, o por un desajuste de los equipos de concentración produciendo pérdidas de metal.

Los cambios de resistividad, tanto en profundidad como lateralmente, medidos en el residuo así como los valores altos de cargabilidad detectados indican un comportamiento heterogéneo del depósito. Para corroborar si estos cambios están ocasionados por una distribución no homogénea en el contenido de los metal(oid)es dentro de la presa, se realizó una campaña de geoquímica a lo largo de una roza excavada en el talud de la presa Federico. Los resultados obtenidos, indican que la distribución del conjunto metal(oid)es analizados no sigue un patrón uniforme, sino que presentan cambios bruscos con subidas y bajadas aleatorias. Estos cambios, son correlacionables con los resultados obtenidos en el estudio de polarización inducida en el talud, observándose un aumento de cargabilidad coincidiendo con los niveles que presentan altas concentraciones en metal(oid)es.

En este sentido, hay que destacar que la muestra F-9 recogida en la campaña de geoquímica realizada en el talud de la presa Federico, que presenta la mayor concentración de metal(oid)es, se correlaciona con las bajas resistividades medidas ($50 \Omega\text{m}$) en la zona superficial del Perfil 6 de tomografía y un aumento de la cargabilidad (8 mV/V).

Bajo este supuesto, en el resto de perfiles de tomografía eléctrica donde se han localizado zonas con bajos valores de resistividad (incluso por debajo de $10 \Omega\text{m}$) y elevados valores de cargabilidad ($> 15 \text{ mV/V}$) indicarían la existencia de niveles enriquecidos en metal(oid)es en el seno de la presa minera.

En resumen, la combinación de técnicas hidroquímicas y geoquímicas se consideran fundamentales en el trabajo previo necesario para proyectar planes de remediación en las antiguas cuencas mineras. Por otro lado, la utilización de técnicas geofísicas eléctricas y electromagnéticas se han mostrado como herramientas de interés en la auscultación de balsas y presas mineras, tanto porque permiten definir su morfología y disposición de los residuos sobre el terreno así como su estructura interna, siendo el paso previo para la planificación y ejecución de campañas de sondeos mecánicos.



Universidad de Jaén

11. Futuras líneas de investigación

11. FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN

Se ha de seguir profundizando en las líneas de trabajo desarrolladas en sedimentos fluviales, aguas y caracterización de presas de residuos en distritos mineros, realizando trabajos de especiación y biodisponibilidad, tanto en suelos como en aguas que permitan realizar estudios del riesgo medioambiental.

Además, se plantea una nueva línea de investigación a la vista de los contenidos en metal(oid)es observados en el residuo depositado en la presa de Federico, fundamentalmente en Pb. Con los valores obtenidos de este metal, con contenidos medios por encima de 4.000 mg Kg⁻¹ (0,4% en ley) y con tramos que superan los 8.000 mg Kg⁻¹ (0,8% en ley), cabría preguntarse si es posible su recuperación, planteándonos de esta forma una economía circular que convertiría el problema en una oportunidad. Para acercarnos a la respuesta partimos de la premisa de que los procesos de concentración utilizados en las décadas de los años 60 a los años 80 del siglo pasado, mediante gravimetría y flotación, demuestran a la vista de las leyes medidas en el residuo, que fueron bastante eficientes para la tecnología del momento.

Si consideramos que los procesos eran eficientes, nos planteamos la pregunta de si es factible una posible recuperación del contenido en galena presente en el residuo. Para contestarla nos basamos en varios hechos determinantes:

- En la actualidad los procesos de concentración mineral han evolucionado técnicamente, existiendo nuevos equipos de gravimetría, así como nuevos reactivos y equipos para realizar la flotación.
- Los costes más importantes en la industria minera son, por un lado, los costes directos de explotación y, por otro lado, los costes de concentración. Sin duda, dentro de las operaciones mineralúrgicas para la concentración mineral, el coste más importante en cuanto requerimiento de equipos y energía es la conminución de tamaños para poder liberar el mineral. En la mayoría de las ocasiones, esta operación requiere una trituración primaria, secundaria, molienda y remolienda. Dado que partiríamos de un material ya molido, en este nuevo planteamiento de recuperación, este coste ya estaría realizado.
- El precio de los metales ha evolucionado, recordemos que el cierre de estas antiguas explotaciones mineras se debió en gran manera a que los precios no soportaban los

costes de explotación y tratamiento. En la actualidad estos precios se han recuperado, encontrándose por ejemplo la tonelada de Pb entre 1.750 y 2.200 dólares.

No obstante, este planteamiento no se antoja sencillo, dado que la ventaja de partir de un material molido por debajo de 1 mm, supone una limitación técnica en los procesos gravimétricos, ya que la mayor eficacia se produce para tamaños suficientemente grandes (por encima de 1 mm), donde la relación entre el peso específico y volumen se hace más patente, facilitándose de este modo la clasificación por peso. Por otro lado, aunque partimos de un material que contiene metales (entorno al 0,5% de ley en Pb), su contenido es muy bajo para considerarlo como un todo uno óptimo en un proceso mineralúrgico (en el proceso inicial se partía de leyes en el todo uno que oscilaban entre 6 al 8%).

independientemente de las consideraciones técnicas y económicas, hay que tener en cuenta los condicionantes ambientales que suponen la presencia de estos depósitos de residuos en el entorno. Como se ha demostrado en los trabajos de investigación realizados en el distrito, todas las estructuras de finos de flotación se emplazaban cerca de la planta de tratamiento, disponiéndose directamente sobre el suelo, sin ninguna técnica de acondicionamiento e impermeabilización previa, con el consiguiente problema medioambiental generado. La reutilización del residuo en un nuevo proceso de concentración para la recuperación de los metales que aún contiene, conlleva también la generación de residuos. Estos nuevos residuos, aunque son más limpios, habría que gestionarlos adaptándose a la legislación minera y medioambiental actual, lo que obligaría a localizar un nuevo emplazamiento, que previamente habría que acondicionar para albergarlos sin producir riesgo medioambiental, mediante la impermeabilización de la estructura almacén y el control de lixiviados.

11.1. Ensayos mineralúrgicos en la presa Federico

De la campaña de muestreo realizada en el talud de la presa Federico se han tomado varias muestras que presentan contenidos elevados en Pb (F-1, F-9, F-15, F-16 y F-25) y una muestra mezcla (F-M2), que incluye la misma parte proporcional de todas muestras, es decir, es una media del contenido de la presa. Además, se ha podido recuperar una costra de plomo que se localizaba en la superficie en la presa de residuos. Estas muestras, se han sometido a varios procesos mineralúrgicos para la extracción del contenido de galena. Los concentrados obtenidos, han sido molidos a un tamaño de partícula $< 100 \mu\text{m}$, para su posterior análisis.

Los equipos empleados son:

- Una mesa Wilfley de la marca AMP modelo 800, los parámetros de regulación para conseguir un correcto funcionamiento han sido: la inclinación de la mesa, el caudal de agua de entrada y la velocidad de oscilación de la sacudida.
- Un hidrociclón de la marca Mozley que, a partir de una pulpa constituida por los finos de flotación y agua, se regula la presión de entrada y el caudal de recirculación.
- Una espiral de cuatro vueltas de la casa AMP, donde la pulpa es separada en diferentes trayectorias de partículas pesadas y ligeras. La regulación de este equipo consiste básicamente en controlar el caudal de entrada de la alimentación, la granulometría y la densidad de la pulpa.

Los concentrados obtenidos han sido analizados mediante microfluorescencia de rayos – X (μFRX) como técnica para el análisis elemental. Esta técnica permite al usuario la realización de análisis rápidos y, además, tiene la ventaja de analizar gran variedad de formas y tamaños de muestra, pudiendo obtener distribuciones espaciales de elementos. El equipo empleado es un espectrómetro de microfluorescencia de energía dispersiva de rayos X modelo M4 Tornado de Bruker.

En la Tabla 17 se muestran los resultados obtenidos por μFRX en las muestras sometidas a ensayos mineralúrgicos y los obtenidos por ICP-MS en las muestras de partida. En esta tabla los resultados se indican en ley (%). Se observa que la técnica de μFRX da resultados creíbles por la semejanza con los obtenidos por ICP-MS, aunque estos fueron algo más elevados. El aumento y descenso medidos entre las diferentes muestras coincide con ambas técnicas, a

excepción de la muestra F-9. Finalmente, destacar la ley de un 53 % en la costra enriquecida en Pb.

Tabla 17: Resultados de ensayos mineralúrgicos por procesos gravimétricos en muestras de la roza en la presa Federico, los datos muestran la ley (%) del plomo. Se presentan la ley (%) de las muestras antes de realizar alguno de los procesos gravimétricos

Muestra	(ICP-MS)	Microfluorescencia de Rayos - X (μ FRX)					
	Presa Residuos	Presa Residuos	Mesa Wilfley	Hidrociclón		Espiral	
				Gruesos	Finos	Pesados	Ligeros
Costra Pb	-	53,14	-	-	-	-	-
F-1	0,83	1,42	2,87	-	-	-	-
F-9	0,87	1,18	4,14	1,68	-	-	-
F-15	0,79	-	-	-	-	1,92	1,80
F-16	0,85	1,09	4,08	1,90	6,85	-	-
F-26	0,57	0,78	2,87	-	-	-	-
F-M2	0,46	0,64	2,50	-	-	-	-

El concentrado obtenido en la mesa Wilfley tiene una ley mayor a la de partida, para todas las muestras analizadas. Lo que indica que el principio de funcionamiento de este equipo ha sido efectivo. La mayor ley alcanzada en este equipo es de un 4,14 % en la muestra F-9, para una ley de partida (1,18 %) (Tabla 17).

En el caso del hidrociclón solo se han tratado dos muestras, de las cuales en la muestra F-9 no se recogió los finos, dando por hecho que la mayor ley se encontraría en los gruesos. Para la muestra F-16 se recogieron ambas corrientes, obteniendo la mayor ley en los finos. Esto es contradictorio y puede ser debido a que, aunque el peso específico del Pb es elevado, presente una granulometría ultrafina, que hace que sea evacuado por el vortex del equipo. El concentrado obtenido tiene un 6,85 % (Tabla 17).

Para el proceso mediante la espiral únicamente se ha utilizado en la muestra F-15. Los resultados obtenidos en las corrientes de pesados y ligeros son muy semejantes. Por el interior del canal de la espiral la ley obtenida del concentrado recogido es de 1,92 % y por el exterior es de 1,80 %. En este caso, aplicando el principio de funcionamiento que rige este proceso y teniendo en cuenta las propiedades del Pb debería de tener una mayor ley el concentrado obtenido por el interior del canal. Así que, como sucede en el hidrociclón, no es lo esperado. En este caso la ley es similar en ambas corrientes.

En conclusión, teniendo en cuenta que la eficiencia de estos métodos gravimétricos se da para tamaños suficientemente grandes, donde la relación entre el peso específico y volumen se hace más patente, los resultados obtenidos no son del todo malos, ya que partiendo de una ley de 1 % obtenemos un preconcentrado de un 7 %.

Por todo ello, no es desdeñable la posibilidad de recuperación y limpieza de estos pasivos mineros, lo que implicaría una buena medida de remediación ambiental en entornos mineros contaminados.



Universidad de Jaén

12. Referencias

12. REFERENCIAS

- Ali, M. M., Ali, M. L., Islam, M. S., & Rahman, M. Z. (2016). Preliminary assessment of heavy metals in water and sediment of Karnaphuli River, Bangladesh. *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management*, 5, 27–35. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2016.01.002>
- Andrea, B. (2014). Escombreras y presas de residuos. In *Tecnología mineralúrgica: Vol. Bloque III*. Universidad de Cantabria.
- Anju, M., & Banerjee, D. K. (2012). Multivariate statistical analysis of heavy metals in soils of a Pb–Zn mining area, India. *Environmental Monitoring and Assessment*, 184(7), 4191–4206. <https://doi.org/10.1007/s10661-011-2255-8>
- Arboledas, L. (2007). *Minería y metalurgia romana en el alto guadalquivir: aproximación desde las fuentes y el registro arqueológico*.
- Arranz, J., Rodríguez, V., Rodríguez, R., Fernández, F., Vadillo, L., & Alberruche, E. (2019). *Guía para la rehabilitación de instalaciones abandonadas de residuos mineros*.
- Astel, A., Tsakovski, S., Barbieri, P., & Simeonov, V. (2007). Comparison of self-organizing maps classification approach with cluster and principal components analysis for large environmental data sets. *Water Research*, 41(19), 4566–4578. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.06.030>
- Auken, E., Jørgensen, F., & Sørensen, K. (2003). Large-scale TEM investigation for groundwater. *Exploration Geophysics*, 34, 188–194. <https://doi.org/10.1071/EG03188>
- Azcárate, J. E. (1977). *Mapa geológico y memoria explicativa de la hoja 905 (Linares), escala 1:50.000*. I.G.M.E.
- Barcan, V., & Kovnatsky, E. (1998). Soil surface geochemical anomaly around the copper-nickel metallurgical smelter. *Water, Air, and Soil Pollution*, 103, 197–218. <https://doi.org/10.1023/A:1004930316648>
- Binley, A., & Kemna, A. (2005). *DC Resistivity and Induced Polarization Methods* (Vol. 50, pp. 129–156). https://doi.org/10.1007/1-4020-3102-5_5
- Birch, G. F., & Olmos, M. A. (2008). Sediment-bound heavy metals as indicators of human influence and biological risk in coastal water bodies. *ICES Journal of Marine Science*, 65(8), 1407–1413. <https://doi.org/10.1093/icesjms/fsn139>
- Boulding, J. R. (1994). Description and Sampling of Contaminated Soils: A Field Guide. Second Edition. In *CRC Press*.
- Bradl, H., Kim, C., Kramar, U., & StÜben, D. (2005). Chapter 2 Interactions of heavy metals. In H. B. Bradl (Ed.), *Heavy Metals in the environment* (SCOPE 31, Vol. 6). [https://doi.org/10.1016/S1573-4285\(05\)80021-3](https://doi.org/10.1016/S1573-4285(05)80021-3)
- Buselli, G. (1982). The effect of near-surface superparamagnetic material on electromagnetic measurements. *Geophysics*, 47, 1315–1324.
- Butenweg, P. (1967). Geologische Untersuchungen im Ostteil der Sierra Morena nordöstlich von La Carolina (Prov. Jaén, Spaen). *Münster. Forsch. Geol. Paläont.*, 6(126pp).
- Byrne, P., Reid, I., & Wood, P. J. (2010). Sediment geochemistry of streams draining abandoned lead/ zinc mines in central Wales: The Afon Twymyn. *Journal of Soils and Sediments*, 10(4), 683–697. <https://doi.org/10.1007/s11368-009-0183-9>
- Byrne, P., Wood, P. J., & Reid, I. (2012). The impairment of river systems by metal mine contamination: A review including remediation options. In *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* (Vol. 42, Issue 19, pp. 2017–2077). <https://doi.org/10.1080/10643389.2011.574103>
- Castelló R., & Orviz F. (1976). *Mapa geológico y memoria explicativa de la hoja 884 (La Carolina), escala 1:50.000*.

- Castro, J. M., García, F., García, F. J., de Gea, G. A., Jiménez, J., & Jiménez, R. (2012). *Guía de campo: Las montañas que surgieron del mar: la Sierra Sur de Jaén* (No. 12).
- Charpentier, J. L. (1976). *Geologie et metallogenie de la Sierra Carolina (Jaen, Espagne)*.
- CHG. (2015). *Plan hidrológico de la demarcación hidrográfica del Guadalquivir: Segundo ciclo de planificación: 2015 - 2020*.
- Christiansen, A. V., Auken, E., & Sørensen, K. (2006). The transient electromagnetic method. In R. Kirsch (Ed.), *Groundwater Geophysics: A Tool for Hydrogeology* (pp. 179–224). Springer Berlin Heidelberg. https://doi.org/10.1007/3-540-29387-6_6
- Ciszewski, D. (2019). The past and prognosis of mining cessation impact on river sediment pollution. *Journal of Soils and Sediments*, 19(1), 393–402. <https://doi.org/10.1007/s11368-018-2015-2>
- Consejería de medio ambiente. (2018). *Programa Andaluz de suelos contaminados 2018-2023*.
- Contreras, F., & Dueñas, J. (2010). *La minería y la metalurgia en el Alto Guadalquivir: desde sus orígenes hasta nuestros días*. Institutos de Estudios Giennenses.
- Cortada, U., Hidalgo, M., Martínez, J., & Rey, J. (2018). Impact in soils caused by metal(loid)s in lead metallurgy. The case of La Cruz Smelter (Southern Spain). *Journal of Geochemical Exploration*, 190, 302–313. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2018.04.001>
- Cortada, U., Martínez, J., Rey, J., Hidalgo, M., & Sandoval, S. (2017). Assessment of tailings pond seals using geophysical and hydrochemical techniques. *Engineering Geology*, 223, 59–70. <https://doi.org/10.1016/j.enggeo.2017.04.024>
- Dahlin, T., & Zhou, B. (2004). A numerical comparison of 2D resistivity imaging with 10 electrode arrays. *Geophysical Prospecting*, 52(5), 379–398. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2478.2004.00423.x>
- De La Torre, M. J., Hidalgo, M., Rey, J., & Martínez, J. (2012). Mineralogical characterization of tailing dams: incidence of abandoned mining works on soil pollution (Linares, Jaén). In *Geophysical Research Abstracts* (Vol. 14).
- Dennis, I. A., Macklin, M. G., Coulthard, T. J., & Brewer, P. A. (2003). The impact of the October–November 2000 floods on contaminant metal dispersal in the River Swale catchment, North Yorkshire, UK. *Hydrological Processes*, 17(8), 1641–1657. <https://doi.org/10.1002/hyp.1206>
- Dennis, I., Coulthard, T., Brewer, P., & Macklin, M. (2009). The role of floodplains in attenuating contaminated sediment fluxes in formerly mined drainage basins. *Earth Surface Processes and Landforms*, 34, 453–466. <https://doi.org/10.1002/esp.1762>
- Dennis, Z. R., & Cull, J. P. (2012). Transient electromagnetic surveys for the measurement of near-surface electrical anisotropy. *Journal of Applied Geophysics*, 76, 64–73. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jappgeo.2011.10.014>
- Edwards, J. T., & Hillel, A. J. (1977). The electrical resistivity of G. P. zones. *The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics*, 35(5), 1221–1229. <https://doi.org/10.1080/14786437708232948>
- Einax, J. W., Truckenbrodt, D., & Kampe, O. (1998). River Pollution Data Interpreted by Means of Chemometric Methods. *Microchemical Journal*, 58(3), 315–324. <https://doi.org/10.1006/mchj.1997.1560>
- el Mabrouki, K., Carrillo, C., Benavente, J., & Hidalgo, M. (2001). Estudio de la capacidad de adsorción del manganeso en suelos y sedimentos fluviales del distrito minero de Linares (Jaén). *Geogaceta*, 29, 47–49, 29, 47–49.
- el Mabrouki, K., Hidalgo, J. M., Hidalgo, M., & Benavente, J. (2003). Distribución de los contenidos de Fe y Pb en escombreras, suelos y sedimentos del distrito minero de Linares (Jaén). *Geogaceta*, 33, 87–90.
- ENADIMSA. (1981). *Exploration geológico-minera del area de Linare-La Carolina-Santa Elena (Jaen)*.

- Esquenazi, E. L., Norambuena, B. K., Bacigalupo, Í. M., & Estay, M. G. (2018). Evaluation of soil intervention values in mine tailings in northern Chile. *PeerJ*, 2018(11), e5879. <https://doi.org/10.7717/peerj.5879>
- Facchinelli, A., Sacchi, E., & Mallen, L. (2001). Multivariate statistical and GIS-based approach to identify heavy metal sources in soils. *Environmental Pollution*, 114(3), 313–324. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(00\)00243-8](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(00)00243-8)
- Filzmoser, P., Hron, K., & Reimann, C. (2009). Univariate statistical analysis of environmental (compositional) data: Problems and possibilities. *Science of the Total Environment*, 407(23), 6100–6108. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.08.008>
- Fitterman, D. v., & Stewart, M. T. (1986). Transient electromagnetic sounding for groundwater. *GEOPHYSICS*, 51(4). <https://doi.org/10.1190/1.1442158>
- Galdón, J. M., Rey, J., Martínez, J., & Hidalgo, M. (2017). Application of geophysical prospecting techniques to evaluate geological-mining heritage: The Sinapismo mine (La Carolina, Southern Spain). *Engineering Geology*, 218, 152–161. <https://doi.org/10.1016/j.enggeo.2017.01.012>
- Geotomo. (2018). *Rapid 2-D Resistivity & IP inversion using the least-squares method*.
- Gómez-Ortiz, D., Fernández-Remolar, D. C., Granda, Á., Quesada, C., Granda, T., Prieto-Ballesteros, O., Molina, A., & Amils, R. (2014). Identification of the subsurface sulfide bodies responsible for acidity in Río Tinto source water, Spain. *Earth and Planetary Science Letters*, 391, 36–41. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2014.01.022>
- Gomez-Ortiz, D., Fernández-Remolar, D., Granda, Á., Quesada, C., Granda, T., Prieto-Ballesteros, O., Molina, A., & Amils, R. (2014). Identification of the subsurface sulfide bodies responsible for acidity in Río Tinto source water, Spain. *Earth and Planetary Science Letters*, 391, 36–41. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2014.01.022>
- Goovaerts, P. (2001). Geostatistical modelling of uncertainty in soil science. *Geoderma*, 103(1–2), 3–26. [https://doi.org/10.1016/S0016-7061\(01\)00067-2](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(01)00067-2)
- Gutiérrez Guzmán, F. (2007). *Minería en Sierra Morena, El distrito minero de La Carolina*. Ilustre Colegio Oficial de Ingenieros de Minas de Linares.
- Hakanson, L. (1980). An ecological risk index for aquatic pollution control. a sedimentological approach. *Water Research*, 14(8), 975–1001. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(80\)90143-8](https://doi.org/10.1016/0043-1354(80)90143-8)
- Han, Y., Peixuan, D., Cao, J., & Posmentier, E. (2006). Multivariate Analysis of Heavy Metal Contamination in Urban Dusts of Xi'an, Central China. *The Science of the Total Environment*, 355, 176–186. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.02.026>
- Henke, W. (1926a). Beitrag zur Geologie der Sierra Morena nördlich von La Carolina (Jaén). *Abh. Senckenberg. Naturforsch. Ges.*, 39, 205–213.
- Henke, W. (1926b). Beitrag zur Geologie der Sierra Morena nördlich von La Carolina (Jaén). *Abhandlungen Der Senckenbergischen Naturforschenden Gesellschaft*, 39, 183–216.
- Hidalgo, M., 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, 123–126.
- Hidalgo, M., Rey Arrans, J., & Dueñas Molina, J. (2002). Visita al área minera de Linares - Hidrogeología del sector. *Presente y Futuro de Las Aguas Subterráneas En La Provincia de Jaén*, 1, 309–317.
- Hidalgo, M., Rey, J., Benavente, J., & Martínez, J. (2010). Hydrogeochemistry of abandoned Pb sulphide mines: The mining district of La Carolina (southern Spain). *Environmental Earth Sciences*, 61, 37–46. <https://doi.org/10.1007/s12665-009-0318-8>
- Horvat, M., Nolde, N., Fajon, V., Jereb, V., Logar, M., Lojen, S., Jacimovic, R., Falnoga, I., Liya, Q., Faganeli, J., & Drobne, D. (2003). Total mercury, methylmercury and selenium in mercury polluted areas in the province Guizhou, China. *Science of The Total Environment*, 304(1–3), 231–256. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(02\)00572-7](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(02)00572-7)

- Hu, Y., Zeng, Z., Chen, X., & Zhao, X. (2016, January 1). Application of Transient Electromagnetic Method in saturation region detection in tailings dam. *Proceedings of the 7th International Conference on Environment and Engineering Geophysics & Summit Forum of Chinese Academy of Engineering on Engineering Science and Technology*. <https://doi.org/10.2991/iceeg-16.2016.85>
- Huang, X., Luo, D., Zhao, D., Li, N., Xiao, T., Liu, J., Wei, L., Liu, Y., Liu, L., & Liu, G. (2019). Distribution, Source and Risk Assessment of Heavy Metal(oid)s in Water, Sediments, and Corbicula Fluminea of Xijiang River, China. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 16(10), 1823. <https://doi.org/10.3390/ijerph16101823>
- Hudson-Edwards, K. A., Macklin, M. G., Brewer, P. A., & Dennis, I. A. (2008). Assessment of Metal Mining-Contaminated River. *Environment Agency*. <http://www.eugris.info/displayresource.aspx?r=6681>
- Jaworski, J. F. (1987). Chapter 1: Lead. In T. C. Hutchinson & K. M. Meena (Eds.), *Lead, mercury, cadmium and arsenic in the environment*. John Willey & sons.
- Junta de Andalucía. (1986a). *Libro Blanco de la minería Andaluza: Vol. I Tomo*. https://www.juntadeandalucia.es/export/drupaljda/1337170124LB_tomo1.pdf
- Junta de Andalucía. (1986b). *Libro Blanco de la minería Andaluza: Vol. Tomo II* (Junta de Andalucía, Ed.).
- Junta de Andalucía. (2020). *Precipitación*. Conserjería de Agricultura, Ganadería, Pesca y Desarrollo Sostenible. http://www.juntadeandalucia.es/medioambiente/site/portalweb/menuitem.7e1cf46ddf59b227a9ebe205510e1ca/?vgnnextoid=8f5996f06f245310VgnVCM1000001325e50aRCRD&vgnnextchannel=23f996f06f245310VgnVCM1000001325e50aRCRD&lr=lang_es&vgnsecondoid=210d365efa255310VgnVCM2000000624e50a____¶m1=0
- Kaminsky, A. (2020). *ZondTEMID*. Zond Software. <http://zond-geo.com/english/zond-software/electromagnetic-sounding/zondtemId/>
- Kong, S., Lu, B., Ji, Y., Zhao, X., Chen, L., Li, Z., Han, B., & Bai, Z. (2011). Levels, risk assessment and sources of PM10 fraction heavy metals in four types dust from a coal-based city. *Microchemical Journal*, 98(2). <https://doi.org/10.1016/j.microc.2011.02.012>
- Kyere, V. N., Greve, K., Atiemo, S. M., Amoako, D., Aboh, I. K., & Cheabu, B. S. (2018). Contamination and Health Risk Assessment of Exposure to Heavy Metals in Soils from Informal E-Waste Recycling Site in Ghana. *Emerging Science Journal*, 2(6), 428. <https://doi.org/10.28991/esj-2018-01162>
- Langston, W. J., & Spence, S. K. (1994). *Metal Analysis. A Handbook of ecotoxicology. Volume 2*. Blackwell Sci.
- Lee, C. S., Li, X., Shi, W., Cheung, S. C., & Thornton, I. (2006). Metal contamination in urban, suburban, and country park soils of Hong Kong: A study based on GIS and multivariate statistics. *Science of The Total Environment*, 356(1), 45–61. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.03.024>
- Lghoul, M., Teixidó, M. T., Peña, J., Hakkou, R., KCHIKACH, A., Guérin, R., Jaffal, M., & Zouhri, L. (2012). Electrical and Seismic Tomography Used to Image the Structure of a Tailings Pond at the Abandoned Kettara Mine, Morocco. *Mine Water and the Environment*, 31, 53–61. <https://doi.org/10.1007/s10230-012-0172-x>
- 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. *Journal of Geochemical Exploration*, 147, 107–116. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2014.07.014>
- Lillo, F. J. (1992). *Geology and geochemistry of Linares - La Carolina Pb-ore field (southeastern border of the hesperian massif)*.
- Loke, M. (2002). *Tutorial: 2-D and 3-D Electrical Imaging Surveys*.

- Loke, M., & Dahlin, T. (2002). A comparison of the Gauss–Newton and quasi-Newton methods in resistivity imaging inversion. *Journal of Applied Geophysics*, 49(3), 149–162. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0926-9851\(01\)00106-9](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0926-9851(01)00106-9)
- Loska, K., Cebula, J., Pelczar, J., Wiechuła, D., & Kwapuliński, J. (1997). Use of enrichment, and contamination factors together with geoaccumulation indexes to evaluate the content of Cd, Cu, and Ni in the Rybnik water Reservoir in Poland. *Water, Air, and Soil Pollution*, 93(1–4), 347–365. <https://doi.org/10.1023/A:1022121615949>
- Lu, X., Wang, L., Li, L. Y., Lei, K., Huang, L., & Kang, D. (2010). Multivariate statistical analysis of heavy metals in street dust of Baoji, NW China. *Journal of Hazardous Materials*, 173(1–3), 744–749. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.09.001>
- Martín, L. M., González, F., Martínez, D. J., Matas, J., Lillo, F., Olivé, A., & Pieren, A. (2019). *Mapa geológico y memoria explicativa de la hoja 862 (Santa Elena), escala 1:50.000: Vol. Segunda Versión.*
- Martínez, J. (2002). *Caracterización geoquímica y ambiental de los suelos en el sector minero de Linares.*
- Martínez, J., Hidalgo, M., Rey, J., Garrido, J., Kohfahl, C., Benavente, J., & Rojas, D. (2016). A multidisciplinary characterization of a tailings pond in the Linares-La Carolina mining district, Spain. *Journal of Geochemical Exploration*, 162, 62–71. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2015.12.013>
- Martínez, J., Llamas, J., de Miguel, E., Rey, J., Hidalgo, M., & Sáez, A. J. (2008). Multivariate analysis of contamination in the mining district of Linares (Jaén, Spain). *Applied Geochemistry*, 23(8), undefined. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2008.03.014>
- Martínez, J., Rey, J., Hidalgo, M., & Benavente, J. (2012). Characterizing abandoned mining dams by geophysical (ERI) and geochemical methods: The linares-la carolina district (Southern Spain). *Water, Air, and Soil Pollution*, 223(6), 2955–2968. <https://doi.org/10.1007/s11270-012-1079-7>
- Martínez, J., Rey, J., Hidalgo, M., 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). *International Journal of Mineral Processing*, 133, 67–72. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2014.09.008>
- Martínez, J., Rey, J., Sandoval, S., Hidalgo, M., & Mendoza, R. (2019). Geophysical Prospecting Using ERT and IP Techniques to Locate Galena Veins. *Remote Sensing*, 11(24). <https://doi.org/10.3390/rs11242923>
- Martínez-Pagán, P., Cano, A., Aracil, E., & Arocena, J. (2009). Electrical Resistivity Imaging Revealed the Spatial Properties of Mine Tailing Ponds in the Sierra Minera of Southeast Spain. *Journal of Environmental and Engineering Geophysics - J ENVIRON ENG GEOPHYS*, 14, 63–76. <https://doi.org/10.2113/JEEG14.2.63>
- Mason, B. (1966). *Principles of Geochemistry* (John Wiley and Sons, Ed.).
- Mendoza, R., Campos, M., Hidalgo, M., De la Torre, M., Martínez, J., & Rey, J. (2019). Análisis de la contaminación por metal(oid)es en los sedimentos del río Grande (embalse de El Rumber, Jaén). *XII Congreso Ibérico de Geoquímica*, 465–468.
- Mendoza, R., Martínez, J., Rey, J., Hidalgo, M., & Campos, M. (2020). Metal(loid)s Transport in Hydrographic Networks of Mining Basins: The Case of the La Carolina Mining District (Southeast Spain). *Geosciences*, 10(10). <https://doi.org/10.3390/geosciences10100391>
- Nabighian, N. M. (1988). *In Electromagnetic Methods in Applied Geophysics-Theory* (Vol. 3). Society of Exploration Geophysics.
- Orden de 27 de abril. (2018). Orden de 27 de abril de 2018, por la que se aprueba el Programa Andaluz de Suelos Contaminados 2018-2023. In *Conserjería de Medio Ambiente y Ordenación del Territorio: Vol. Núm. 85*. Boletín Oficial de la Junta de Andalucía.

- Oyarzun, R., Lillo, J., López-García, J. A., Esbrí, J. M., Cubas, P., Llanos, W., & Higuera, P. (2011). The Mazarrón Pb-(Ag)-Zn mining district (SE Spain) as a source of heavy metal contamination in a semiarid realm: Geochemical data from mine wastes, soils, and stream sediments. *Journal of Geochemical Exploration*, 109(1–3), 113–124. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2010.04.009>
- Pavlovsky, R. T., Lecce, S. A., Owen, M. R., & Martin, D. J. (2017). Legacy sediment, lead, and zinc storage in channel and floodplain deposits of the Big River, Old Lead Belt Mining District, Missouri, USA. *Geomorphology*, 299, 54–75. <https://doi.org/10.1016/J.GEOMORPH.2017.08.042>
- 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. *Environmental Earth Sciences*, 61(7), 1435–1447. <https://doi.org/10.1007/s12665-010-0459-9>
- Ratha, D. S., & Sahu, B. K. (1993). Source and distribution of metals in urban soil of Bombay, India, using multivariate statistical techniques. *Environmental Geology*, 22(3), 276–285. <https://doi.org/10.1007/BF00767413>
- Real Decreto 18/2015 de 27 de enero. Boletín Oficial de la Junta de Andalucía. Consejería de Medio Ambiente y Ordenación del Territorio. In *Consejería de Medio Ambiente y Ordenación del Territorio: Vol. Núm. 38*. Junta de Andalucía. <https://www.juntadeandalucia.es/boja/2015/38/3>
- Real Decreto 314/2016 de 29 de julio, por el que se modifican el Real Decreto 140/2003, de 7 de febrero, el Real Decreto 1798/2010, de 30 de diciembre y el Real Decreto 1799/2010, de 30 de diciembre. In *Ministerio de la Presidencia.: Vol. Núm. 183*. Boletín Oficial del Estado.
- Real Decreto 817/2015 de 11 de septiembre, por el que se establecen los criterios de seguimiento y evaluación del estado de las aguas superficiales y las normas de calidad ambiental. In *Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente: Vol. Núm. 219*. Boletín Oficial del Estado.
- REDIAM. (2000). *Programas de control de la calidad en la masas de aguas superficiales continentales según la DMA*. Conserjería de Agricultura, Ganadería, Pesca y Desarrollo Sostenible. <http://www.juntadeandalucia.es/medioambiente/site/portalweb/menuitem.7e1cf46ddf59bb227a9ebe205510e1ca/?vgnnextoid=d47ec782dfeef410VgnVCM2000000624e50aRCRD&vgnnextchannel=8fe843cd812bf410VgnVCM2000000624e50aRCRD>
- Resongles, E., Casiot, C., Freydier, R., Dezileau, L., Viers, J. Ô., & Elbaz-Poulichet, F. (2014). Persisting impact of historical mining activity to metal (Pb, Zn, Cd, Tl, Hg) and metalloid (As, Sb) enrichment in sediments of the Gardon River, Southern France. *Science of the Total Environment*, 481(1), 509–521. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.02.078>
- Rey, J., & Hidalgo, M. (2004). Siliciclastic sedimentation and sequence stratigraphic evolution on a storm-dominated shelf: the Lower Ordovician of the Central Iberian Zone (NE Jaén, Spain). *Sedimentary Geology*, 164(1–2). <https://doi.org/10.1016/j.sedgeo.2003.08.004>
- Rey, J., Hidalgo, M., & Martínez, J. (2005). Upper Ordovician–Lower Silurian transgressive–regressive cycles of the Central Iberian Zone (NE Jaén, Spain). *Geological Journal*, 40(4), 477–495. <https://doi.org/10.1002/gj.1022>
- Rey, J., Martínez, J., Hidalgo, M., Mendoza, R., & Sandoval, S. (2020). Assessment of Tailings Ponds by a Combination of Electrical (ERT and IP) and Hydrochemical Techniques (Linares, Southern Spain). *Mine Water and the Environment*. <https://doi.org/10.1007/s10230-020-00709-3>

- Rey, J., Martínez, J., Hidalgo, M., & Rojas, D. (2013). 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. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2013.06.023>
- Rey, J., Martínez, J., Mendoza, R., Sandoval, S., Tarasov, V., Kaminsky, A., Hidalgo, M., & Morales, K. (2020). Geophysical Characterization of Aquifers in Southeast Spain Using ERT, TDEM, and Vertical Seismic Reflection. *Applied Sciences*, *10*(20). <https://doi.org/10.3390/app10207365>
- Rijkswaterstaat. (2013). *Soil Remediation Circular version of 1 July 2013*.
- Ríos, L., & Ríos, S. (1974). Nota sobre la estructura tectónica del Paleozoico al Sur de Despeñaperros, provincia de Jaén. *Bol. Geol. y Min.*, *85*(5), 525–527.
- Ríos, S. (1977). *Estudio del metalotecto plumbífero del Ordoviense (La Carolina-Santa Elena, Sierra Morena Oriental, Provincia de Jaén)*.
- Rojas, D., Hidalgo, M., Kohfahl, C., Rey, J., Martínez, J., & Benavente, J. (2019). Oxidation Dynamics and Composition of the Flotation Plant Derived Tailing Impoundment Aquisgrana (Spain). *Water, Air & Soil Pollution*, *230*: 158. <https://doi.org/10.1007/s11270-019-4190-1>
- Rösler, H. J., & Lange, H. (1972). *Geochemical Tables*. Elsevier.
- Sainz, A., Grande, J. A., & De la Torre, M. L. (2003). Odiel River, acid mine drainage and current characterisation by means of univariate analysis. *Environment International*, *29*(1), 51–59. [https://doi.org/10.1016/S0160-4120\(03\)00006-0](https://doi.org/10.1016/S0160-4120(03)00006-0)
- Samouëlian, A., Cousin, I., Tabbagh, A., Bruand, A., & Richard, G. (2005). Electrical resistivity survey in soil science: a review. *Soil and Tillage Research*, *83*(2). <https://doi.org/10.1016/j.still.2004.10.004>
- Sanz, Á., París, T., Pons, J., & Videira, J. (2019). El descubrimiento del Yacimiento de la Magdalena. Protagonismo de los métodos geofísicos en la exploración de yacimientos tipo sulfuros masivos vulcanogénicos (vms) profundos en la faja pirítica ibérica. *Boletín Geológico y Minero*, *130*, 213–230. <https://doi.org/10.21701/bolgeomin.130.2.001>
- Selvaraj, K., Ram Mohan, V., & Szefer, P. (2004). Evaluation of metal contamination in coastal sediments of the Bay of Bengal, India: Geochemical and statistical approaches. *Marine Pollution Bulletin*, *49*(3), 174–185. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2004.02.006>
- Smith, R. S., Edwards, R. N., & Buselli, G. (1994). An automatic technique for presentation of coincident-loop, impulse-response, transient, electromagnetic data. *GEOPHYSICS*, *59*(10). <https://doi.org/10.1190/1.1443543>
- Spies, B. R. (1989). Depth of investigation in electromagnetic sounding methods. *GEOPHYSICS*, *54*(7), 872–888. <https://doi.org/10.1190/1.1442716>
- Sponza, D., & Karaoğlu, N. (2002). Environmental geochemistry and pollution studies of Aliğa metal industry district. *Environment International*, *27*(7), 541–553. [https://doi.org/10.1016/S0160-4120\(01\)00108-8](https://doi.org/10.1016/S0160-4120(01)00108-8)
- Sridhar, M., Markandeyulu, A., & Chaturvedi, A. K. (2017). Mapping subtrappean sediments and delineating structure with the aid of heliborne time domain electromagnetics: Case study from Kaladgi Basin, Karnataka. *Journal of Applied Geophysics*, *136*, 9–18. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jappgeo.2016.10.024>
- Summer, J. S. (1976). *Principles of Induced Polarization for Geophysical Exploration* (Vol. 5). Developments in Economic Geology.
- Tahri, M., Benyaïch, F., Bounakhla, M., Bilal, E., Gruffat, J. J., Moutte, J., & Garcia, D. (2005). Multivariate analysis of heavy metal contents in soils, sediments and water in the region of Meknes (Central Morocco). *Environmental Monitoring and Assessment*, *102*(1–3), 405–417. <https://doi.org/10.1007/s10661-005-6572-7>

- Tamain, G. (1966). Les écaïlles du Centenillo (Jaén, Espagne) Contribution à l'étude structurale du rebord meridional de la Meseta Ibérique. *C. R. Acad. Sc. Paris*, 263, 1355–1358.
- Tamain, G. (1972). *Recherches géologiques et minières en Sierra Morena orientale (Espagne)*.
- Telford, W. M., Geldart, L. P., & Sheriff, R. E. (1990). *Applied Geophysics* (2nd ed.). Cambridge University Press. <https://doi.org/DOI: 10.1017/CBO9781139167932>
- Tomlinson, D. L., Wilson, J. G., Harris, C. R., & Jeffrey, D. W. (1980). Problems in the assessment of heavy-metal levels in estuaries and the formation of a pollution index. *Helgoländer Meeresuntersuchungen*, 33(1–4), 566–575. <https://doi.org/10.1007/BF02414780>
- Turekian, K. K., & Wedepohl, K. H. (1961). Distribution of the Elements in Some Major Units of the Earths Crust. *Geological Society of America Bulletin*, 72, 175–192.
- U. S. EPA. (1994). *Method 200.8: Determination of Trace Elements in Waters and Wastes by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry* (Revision 5. 4.). www.epa.gov
- Xing, B., & Veneman, P. L. M. (1998). Microwave digestion for analysis of metals in soil. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 29(7–8), 923–930. <https://doi.org/10.1080/00103629809369996>
- Xue, G., Qin, K. Z., Li, X., Li, G., Qi, Z.-P., & Zhou, N. (2012). Discovery of a Large-scale Porphyry Molybdenum Deposit in Tibet through a Modified TEM Exploration Method. *Journal of Environmental & Engineering Geophysics*, 17. <https://doi.org/10.2113/JEEG17.1.19>
- Younger, P., Banwart, S., & Hedin, R. (2002). Mine Water: Hydrology, Pollution, Remediation. In *Environmental Pollution* (Vol. 5). Springer Science. <https://doi.org/10.1007/978-94-010-0610-1>
- Yu, G. B., Liu, Y., Yu, S., Wu, S. C., Leung, A. O. W., Luo, X. S., Xu, B., Li, H. B., & Wong, M. H. (2011). Inconsistency and comprehensiveness of risk assessments for heavy metals in urban surface sediments. *Chemosphere*, 85(6), 1080–1087. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.07.039>
- 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. *Journal of Applied Geophysics*, 113, 103–113. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jappgeo.2014.11.022>
- Zhang, J., & Liu, C. L. (2002). Riverine composition and estuarine geochemistry of particulate metals in China - Weathering features, anthropogenic impact and chemical fluxes. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 54(6), 1051–1070. <https://doi.org/10.1006/ecss.2001.0879>
- Zhdanov, M. (2018). Chapter 12 - Direct Current and Induced Polarization Methods. In M. S. Zhdanov (Ed.), *Foundations of Geophysical Electromagnetic Theory and Methods (Second Edition)* (pp. 439–493). Elsevier. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-44-463890-8.00016-5>



Universidad de Jaén

13. Apéndice con los resultados de investigación relacionados con la tesis

13. APÉNDICE CON LOS RESULTADOS DE INVESTIGACIÓN RELACIONADOS CON LA TESIS

JOURNAL: Geosciences

ISSN: 2076-3263

CiteScore 2019 (Scopus): 2.1, which equals rank 79/187 (Q2) in the category 'General Earth and Planetary Sciences'.

TITLE: Metal(loid)s Transport in Hydrographic Networks of Mining Basins: The Case of the La Carolina Mining District (Southeast Spain)

VOLUME: 10(10)

YEAR: 2020

DOI: 10.3390/geosciences10100391

AUTHORS: Mendoza, R., Martínez, J., Rey, J., Hidalgo, M., Campos, M.

JOURNAL: Remote Sensing

ISSN: 2072-4292

Indexed by the Science Citation Index Expanded (Web of Science), Scopus (2019 CiteScore: 6.1)

TITLE: Geophysical Prospecting Using ERT and IP Techniques to Locate Galena Veins

VOLUME: 11(24)

YEAR: 2019

DOI: 10.3390/rs11242923

AUTHORS: Martínez, J., Rey, J., Sandoval, S., Hidalgo, M., Mendoza, R.

JOURNAL: Mine Water and the Environment

ISSN: 1616-1068

IMPACT FACTOR: 3.184 (2019)

TITLE: Assessment of Tailings Ponds by a Combination of Electrical (ERT and IP) and Hydrochemical Techniques (Linares, Southern Spain)

VOLUME: -

YEAR: 2020

DOI: 10.1007/s10230-020-00709-3

AUTHORS: Rey, J., Martínez, J., Hidalgo, M., Mendoza, R., Sandoval, S.

JOURNAL: Applied sciences

ISSN: 2076-3417

CiteScore (2019 Scopus data): 2.4, which equals rank 85/299 (Q2) in 'General Engineering' and 233/460 in 'General Materials Science'.

TITLE: Geophysical Characterization of Aquifers in Southeast Spain Using ERT, TDEM, and Vertical Seismic Reflection

VOLUME: 10(20)

YEAR: 2020

DOI: 10.3390/app10207365

AUTHORS: Rey, J., Martínez, J., Mendoza, R., Sandoval, S., Tarasov, V., Kaminsky, A., Hidalgo, M., Morales, K.

CONFERENCE: XII Congresso Ibérico de Geoquímica (2019), Évora (Portugal)

ISBN: 978-972-778-121-8

TITLE: Análisis de la contaminación por metal(oid)es en los sedimentos del río Grande (embalse de El Rumblar, Jaén)

AUTHORS: Mendoza, R., Campos, M., Hidalgo, M., De la Torre, M., Martínez, J., Rey, J.

