



## **Facultad de Ciencias Geológicas**

### **Universidad Complutense de Madrid**

# **MÁSTER UNIVERSITARIO EN GEOLOGÍA AMBIENTAL**

**Curso 2024-2025**

Evaluación de la evolución de la calidad de las aguas superficiales durante la restauración ambiental de la mina de sulfuros de San Quintín (Ciudad Real).

Evaluation of the evolution of surface water quality during the environmental restoration of the San Quintín sulfide mine (Ciudad Real)

**SARA CASTELL DOMÍNGUEZ**

**TUTOR/ES DEL TRABAJO:**

**MARI LUZ GARCIA LORENZO Y JOSE MARIA ESBRI VICTOR**



**Facultad de Ciencias Geológicas**  
**Universidad Complutense de Madrid**  
**MÁSTER UNIVERSITARIO EN GEOLOGÍA**  
**AMBIENTAL**

**Curso 2024-2025**

Evaluación de la evolución de la calidad de las aguas superficiales durante la restauración ambiental de la mina de sulfuros de San Quintín (Ciudad Real).

Evaluation of the evolution of surface water quality during the environmental restoration of the San Quintín sulfide mine (Ciudad Real)

SARA CASTELL DOMÍNGUEZ

TUTOR/ES DEL TRABAJO:

MARI LUZ GARCIA LORENZO Y JOSE MARIA ESBRI VICTOR

Fdo.:

Fdo.:



# Facultad de Ciencias Geológicas

## Universidad Complutense de Madrid

### DECLARACIÓN DE NO PLAGIO

SARA CASTELL DOMÍNGUEZ con NIF 51544921N, estudiante de Geología Ambiental en la Facultad de Ciencias Geológicas de la Universidad Complutense de Madrid en el curso 2024-2025, como autora del trabajo de fin de máster titulado “Evaluación de la evolución de la calidad de las aguas superficiales durante la restauración ambiental de la mina de sulfuros de San Quintín (Ciudad Real)” y presentado para la obtención del título correspondiente, cuyo/s tutor/es es/son: Mari Luz García Lorenzo y Jose María Esbrí Víctor.

**DECLARO QUE:** El trabajo de fin de máster que presento está elaborado por mí y es original. No copio, ni utilizo ideas, formulaciones, citas integrales e ilustraciones de cualquier obra, artículo, memoria, o documento (en versión impresa o electrónica), sin mencionar de forma clara y estricta su origen, tanto en el cuerpo del texto como en la bibliografía. Así mismo declaro que los datos son veraces y que no he hecho uso de información no autorizada de cualquier fuente escrita de otra persona o de cualquier otra fuente. De igual manera, soy plenamente consciente de que el hecho de no respetar estos extremos es objeto de sanciones universitarias y/o de otro orden.

En Madrid, a 27 de mayo de 2025

Fdo.:

## **Declaración Responsable sobre Autoría y Uso Ético de Herramientas de Inteligencia Artificial (IA)**

Yo, SARA CASTELL DOMÍNGUEZ

Con DNI/NIE/PASAPORTE: 51544921N

declaro de manera responsable que el/la presente:

- Trabajo de Fin de Grado (TFG)
- Trabajo de Fin de Máster (TFM)
- Tesis Doctoral

Titulado/a

Evaluación de la evolución de la calidad de las aguas superficiales durante la restauración ambiental de la mina de sulfuros de San Quintín (Ciudad Real).

es el resultado de mi trabajo intelectual personal y creativo, y ha sido elaborado de acuerdo con los principios éticos y las normas de integridad vigentes en la comunidad académica y, más específicamente, en la Universidad Complutense de Madrid.

Soy, pues, autor del material aquí incluido y, cuando no ha sido así y he tomado el material de otra fuente, lo he citado o bien he declarado su procedencia de forma clara -incluidas, en su caso, herramientas de inteligencia artificial-. Las ideas y aportaciones principales incluidas en este trabajo, y que acreditan la adquisición de competencias, son mías y no proceden de otras fuentes o han sido reescritas usando material de otras fuentes.

Asimismo, aseguro que los datos y recursos utilizados son legítimos, verificables y han sido obtenidos de fuentes confiables y autorizadas. Además, he tomado medidas para garantizar la confidencialidad y privacidad de los datos utilizados, evitando cualquier tipo de sesgo o discriminación injusta en el tratamiento de la información.

En Madrid a 27/05/2025

## **AGRADECIMIENTOS**

En primer lugar, quiero expresar mi más sincero agradecimiento a mis tutores, Luz y Jose María, por darme la oportunidad de hacer este Trabajo Fin de Master y por su apoyo, orientación y paciencia a lo largo de todo este trabajo. Su dedicación ha sido fundamental para el desarrollo de este trabajo.

También me gustaría dar las gracias a Iker e Inma por su inestimable ayuda en el laboratorio. Muchas gracias por todos esos análisis que me habéis ayudado a realizar y por toda la ayuda que me habéis brindado a lo largo de este tiempo.

Quiero darle las gracias a mi familia. A mi madre y a mi padre, por todo el apoyo que me ha dado a lo largo de este tiempo, por no dejarme dejar esto de lado y por estar siempre ahí cuando me quejo. A mi hermano, por ayudarme con esas pequeñas cosas que son lo que más necesitaba. Y a mi perro, Dexter, por sacarme a pasear todos los días y acompañarme tumbado encima de mis pies mientras escribía.

Por último, pero no menos importante, quiero agradecerme a mi misma por no rendirme. Esto no ha sido sencillo, pero al final se ha logrado, y estoy muy orgullosa de este trabajo. Cada esfuerzo y cada momento de frustración han merecido la pena.

## ÍNDICE DE CONTENIDO

AGRADECIMIENTOS.....	I
ÍNDICE DE CONTENIDO .....	II
ÍNDICE DE FIGURAS.....	III
ÍNDICES DE TABLAS.....	III
RESUMEN.....	V
1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. OBJETIVOS .....	4
3. ZONA DE ESTUDIO .....	5
3.1 Localización de la zona de trabajo.....	5
3.2 Contexto Geológico.....	5
3.3 Actividad minera.....	6
3.4 Clima y vegetación .....	7
3.4 Restauración Geomorfológica y Remediación Geoquímica.....	8
4. MATERIALES Y MÉTODOS .....	10
4.1 Diseño de muestreo y recogida de muestras.....	10
4.2 Determinación de parámetros fisicoquímicos.....	12
4.3 Determinación de cationes y aniones.....	12
4.4 Determinación de EPTs solubles .....	13
4.5 Tratamiento de datos .....	14
5. RESULTADOS .....	15
5.1 Parámetros fisicoquímicos .....	15
5.2 Contenido en cationes y aniones.....	18
5.3 Contenido de EPT solubles .....	24
5.4 Resultados estadísticos.....	31
6. DISCUSIÓN.....	34
7. CONCLUSIONES.....	37
8. BIBLIOGRAFÍA.....	39

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Mapa de localización de la zona de estudio. ....	5
Figura 2: Localización de las muestras recogidas en los tres muestreos .....	10
Figura 3: Imagen de la recogida de muestras. ....	11
Figura 4: A) Espectrómetro iCE 3000 series. B) PSA Millenium Excalibur 10055.....	14
Figura 5: Evolución del pH con la distancia para los tres muestreos. ....	17
Figura 6: Evolución de la CE con la distancia para los tres muestreos.....	17
Figura 7: Evolución del Eh con la distancia para los tres muestreos .....	18
Figura 8: Representación de las muestras del primer muestreo en diagrama de Piper .....	19
Figura 9: Representación de las muestras del segundo muestreo en diagrama de Piper ...	20
Figura 10: Representación de las muestras del tercer muestreo en diagrama de Piper .....	21
Figura 11: Mapa de caracterización de las aguas del primer muestreo.....	22
Figura 12: Mapa de caracterización de las aguas del segundo muestreo. ....	23
Figura 12: Mapa de caracterización de las aguas del tercer muestreo.....	24
Figura 11: Concentración de Cd a lo largo del cauce .....	27
Figura 12: Concentración de Zn a lo largo del cauce .....	28
Figura 13: Concentración de Fe a lo largo del cauce .....	29
Figura 14: Concentración de Pb a lo largo del cauce .....	30
Figura 15: Concentración de As a lo largo del cauce .....	31

## ÍNDICES DE TABLAS

Tabla 1. Localización geográfica de las muestras y algunas características. ....	11
Tabla 2: Muestras caracterizadas. ....	13
Tabla 3: Parámetros fisicoquímicos de las muestras del primer muestro. En rojo se marcan los pH ácidos y en azul los pH básicos. ....	15
Tabla 4: Parámetros fisicoquímicos de las muestras del segundo muestreo. En rojo se marcan los pH ácidos y en azul los pH básicos. ....	15
Tabla 5: Parámetros fisicoquímicos de las muestras del tercer muestreo. En rojo se marcan los pH ácidos y en azul los pH básicos. ....	16
Tabla 6: Concentración de EPTs del primer muestreo .....	25

Tabla 7: Concentración de EPTs del segundo muestreo.....	26
Tabla 8: Concentración de EPTs del tercer muestreo .....	26
Tabla 9: Matriz de correlación de Pearson con las variables del primer muestreo. ....	32
Tabla 10: Matriz de correlación de Pearson con las variables del segundo muestreo.....	32
Tabla 11: Matriz de correlación de Pearson con las variables del tercer muestreo. ....	33

## RESUMEN

La mina de San Quintín, ubicada en la provincia de Ciudad Real, ha sido históricamente una fuente de drenaje ácido de mina (DAM) debido a su explotación de sulfuros metálicos. Este fenómeno ha provocado, durante décadas, una significativa degradación de la calidad de las aguas superficiales adyacentes. En este contexto, el presente estudio analiza la evolución de la calidad hídrica en el marco de un proyecto conjunto de restauración geomorfológica y geoquímica del sitio.

Para ello, se llevaron a cabo tres campañas de muestreo de agua en distintas fases del proceso de restauración: antes del inicio de las intervenciones (diciembre de 2023), durante su desarrollo (mayo de 2024) y tras su finalización (octubre de 2024). En cada muestreo se realizaron mediciones in situ de parámetros fisicoquímicos, tales como pH, conductividad eléctrica (CE) y potencial redox (Eh), complementadas con análisis de laboratorio para la determinación de cationes, aniones y elementos potencialmente tóxicos (EPTs) (Fe, Pb, Cd, Zn y As).

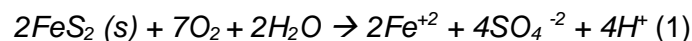
Los resultados iniciales evidenciaron un ambiente altamente ácido (pH ~3), con elevadas concentraciones de sulfatos y EPTs disueltos, reflejando un severo impacto ambiental. Sin embargo, a medida que se implementaron las estrategias de restauración — incluyendo la reconstrucción de cauces mediante el método GeoFluv, la instalación de barreras de bentonita en dichos cauces, la adición de enmiendas calizas y la construcción de un tecnosuelo para la encapsulación de residuos— se observó una mejora sustancial en la calidad del agua. Al finalizar el proyecto, el pH alcanzó valores cercanos a la neutralidad (~7), mientras que la conductividad eléctrica y la carga de sulfato disminuyeron de manera notable, acompañado por una reducción significativa en las concentraciones de EPTs.

Estos hallazgos indican que las medidas de remediación geoquímica adoptadas fueron efectivas en la neutralización de la acidez del DAM y en la precipitación o retención de contaminantes metálicos. En consecuencia, las conclusiones del estudio ratifican la eficacia del proceso de restauración, destacando la transición de las aguas superficiales desde un estado severamente degradado, no conforme con los estándares ambientales, hacia una condición próxima al buen estado químico, logrando en gran medida los objetivos de mitigación de la contaminación minera y la preservación de los recursos hídricos.

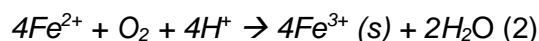
## 1. INTRODUCCIÓN

La minería desempeña un papel fundamental en el desarrollo social al proporcionar a la industria muchas de las materias primas esenciales para la sociedad moderna. En España se extraen minerales no metálicos (industriales, ornamentales, productos de cantera), minerales energéticos y minerales metálicos, como la calcopirita o la lepidolita (de la que se extraen Cu y Li, respectivamente), que se utilizan en la fabricación de dispositivos electrónicos. En los últimos años se han establecido distintas estrategias, como la *Hoja de Ruta para la Gestión Sostenible de las Materias Primas Minerales* aprobada en agosto de 2022 o la *Estrategia España Circular 2030*, que establecen las bases para transformar el sector de la minería y garantizar el suministro de las materias primas de forma sostenible y eficiente y en un contexto de economía circular (MITECO, 2022).

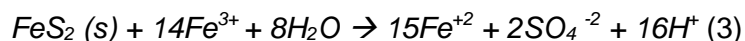
La principal problemática de la minería metálica es que durante los procesos de extracción se generan grandes volúmenes de residuos que, al finalizar estos procesos, se han abandonado sin su adecuada administración. Estos residuos, que contienen grandes concentraciones de minerales sulfurados y altos niveles de elementos potencialmente tóxicos (EPTs), pueden causar riesgos ambientales como el drenaje ácido de mina (DAM). Éste se produce cuando los minerales sulfurados, como la pirita, quedan expuestos a la meteorización atmosférica, hidrológica o biológica. En la siguiente reacción (1) se muestra la oxidación de la pirita al entrar en contacto con el oxígeno presente en la atmósfera:



A continuación, se oxida el  $\text{Fe}^{2+}$  mediante la siguiente reacción (2):



Si los valores de pH se encuentran por debajo de 3,5, el  $\text{Fe}^{3+}$  se mantiene en disolución y puede volver a oxidar la pirita, reduciéndose el Fe a  $\text{Fe}^{2+}$ . El  $\text{Fe}^{3+}$  se convierte en el principal oxidante de la pirita y, si los valores de pH están en torno a 3 y en presencia de bacterias, esta reacción (3) es más rápida que la 1.



Por último, se produce la hidrólisis y la precipitación de minerales y complejos férricos, donde se forman distintos minerales de hierro dependiendo del pH, por la siguiente reacción (4):



Las aguas afectadas por DAM presentan valores de pH entre 1,5 y 6, generando una alta acidez debido a la formación de ácido sulfúrico y contienen concentraciones elevadas de

EPTs como cobre, plomo y arsénico, entre otros, que son solubles en condiciones de pH bajo (Chaparro, 2015).

Estas aguas pueden contaminar ríos, suelos y acuíferos, causando daños significativos a los ecosistemas y a la salud humana (Ferri-Moreno *et al.*, 2023). Uno de los ejemplos más notables de DAM en España se encuentra en la Faja Pirítica, donde la prolongada e intensa actividad minera ha dejado más de 200 millones de m<sup>3</sup> de residuos mineros que han contaminado ríos como el Odiel y el Tinto con una alta concentración de metales (Grande, 2016).

La restauración geomorfológica y la remediación química son fundamentales para garantizar la seguridad de los residuos generados por explotaciones mineras abandonadas, al tiempo que proporcionan a las empresas mineras actuales herramientas eficaces para avanzar hacia una minería más sostenible y mejoran la percepción social de la minería actual al demostrar un compromiso con la sostenibilidad y la responsabilidad ambiental. Las técnicas de restauración geomorfológica aceleran la recuperación de ecosistemas degradados (Martínez *et al.*, 2020), mientras que la remediación química es crucial para eliminar EPTs y otros contaminantes (Gómez *et al.*, 2021).

El proyecto LIFE RIBERMINE es una iniciativa financiada por la Unión Europea que tiene como objetivo la restauración ecológica de hábitats fluviales de agua dulce en zonas afectadas por la minería en la Península Ibérica mediante técnicas innovadoras de restauración geomorfológica y remediación geoquímica. Para este proyecto se han utilizado técnicas de diseño geomorfológico del relieve, modelado de la evolución del paisaje y estabilización química. Se ha utilizado GeoFluv–Natural Regrade y SIBERIA para el diseño y el modelado de las geoformas, respectivamente (Martín Duque *et al.*, 2022).

Un ejemplo de este proyecto en España es la restauración de la mina de caolín abandonada de Santa Engracia, en Peñalén (Guadalajara). Antes de iniciar este proyecto, en la mina se implementó el diseño de restauración convencional, formando terrazas. Estas terrazas se habían erosionado dando lugar a la formación de cárcavas y produciendo una gran cantidad de sedimentos que descendieron hasta el río Tajo. Esta intrusión de sedimentos finos resultó en una muy mala calidad del agua en esa zona al ponerse en suspensión y elevar la turbidez. Al realizarse la restauración en esta mina, se utilizó el diseño creado mediante GeoFluv–Natural Regrade en las zonas de escombreras y en las zonas de las canteras se utilizó el método Talud ROYAL, que es un método de restauración de paisajes naturales que proporciona la mayor estabilidad a terrenos rocosos haciendo cortes en la roca a favor de juntas preexistentes, estratificación o fracturas (Martín Duque *et al.*, 2022).

Otro ejemplo de este proyecto es el de la mina de Lousal, en Portugal. Aquí se ha remediado principalmente una zona de relaves y material de desecho de pirita de grano fino. En ella, además de utilizar los métodos de GeoFluv–Natural Regrade y SIBERIA para el modelado, se ha realizado una estabilización química. Para controlar el DAM generado por la interacción del agua con los residuos mineros, se diseñó una cobertura edáfica adaptada a la nueva superficie geomórfica, complementada con canales abiertos de piedra caliza. Los canales de caliza aumentan el pH y favorecen la inmovilización de EPTs disueltos (Sánchez Donoso et al., 2023)

## **2. OBJETIVOS**

El objetivo general de este trabajo es realizar el seguimiento de la calidad de las aguas superficiales de la mina de sulfuros metálicos de San Quintín durante todo el proceso de restauración, evaluando los cambios en los parámetros fisicoquímicos (pH, CE y Eh) y en las concentraciones de EPTs disueltos a lo largo de la red de drenaje, antes, durante y después de la restauración geomorfológica y remediación química aplicada.

Los objetivos específicos de este trabajo se centran en tres ejes fundamentales. En primer lugar, se busca evaluar la neutralización de la acidez del drenaje minero, cuantificando el aumento del pH y la recuperación de la alcalinidad en las aguas superficiales tras la aplicación de un enmendante calcáreo y otras medidas correctoras. En segundo lugar, se pretende analizar la evolución de la movilidad y disponibilidad de elementos potencialmente tóxicos (EPTs), como Fe, Pb, Cd, Zn y As, mediante la determinación de la reducción en sus concentraciones disueltas a lo largo del cauce conforme avanzan las obras de restauración. Finalmente, se plantea comprobar la efectividad global de las actuaciones implementadas, correlacionando las mejoras observadas en la calidad del agua con las intervenciones geomorfológicas y geoquímicas llevadas a cabo en el marco del proyecto de restauración ambiental.

### 3. ZONA DE ESTUDIO

#### 3.1 Localización de la zona de trabajo

El Complejo minero de San Quintín se encuentra en la zona sudoeste de la provincia de Ciudad Real (Castilla la Mancha, España). Concretamente pertenece al municipio de Villamayor de Calatrava, aunque se encuentra en el límite sur del municipio de Cabezarados (Fig. 1). Este complejo minero está dividido en dos zonas mineras separadas por la carretera de Almadén-Puertollano (CM-4110): San Quintín este y San Quintín oeste.

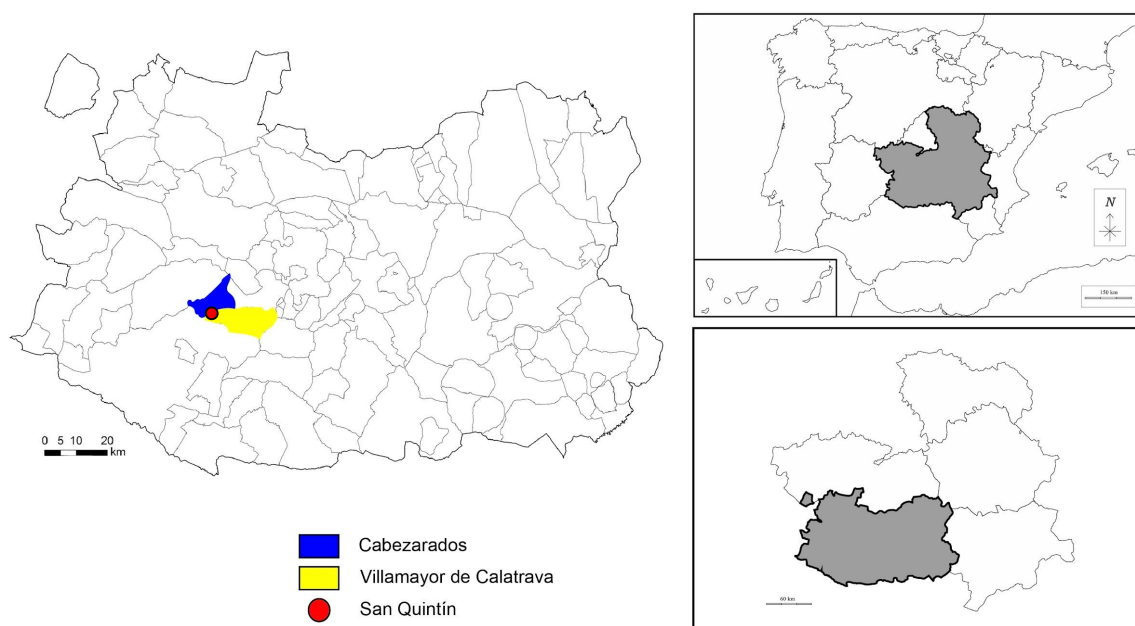


Figura 1: Mapa de localización de la zona de estudio.

Este complejo minero pertenece al distrito minero del Valle de Alcudia, que tiene una extensión de más de 1500 km<sup>2</sup> (García-Lorenzo *et al.*, 2019). Este forma parte del conjunto metalífero del Valle de Alcudia, que abarca una fracción de la Zona de Ossa-Morena y el límite sur de la Zona Centro Ibérica del Cinturón Varisco. Durante la segunda mitad del siglo XIX, esta provincia metalogénica fue la principal productora de Pb en España, y el Valle de Alcudia destacó como una de las más importantes. Sin embargo, la producción se redujo a partir de la década de 1930 y en 1988 se cerró la última mina, la de San Quintín (Palero *et al.*, 2005).

#### 3.2 Contexto Geológico

El Valle de Alcudia abarca una extensión de aproximadamente 2500 km<sup>2</sup>. Está compuesto por una serie de anticlinales y sinclinales con dirección O-E, SO-NE. Las rocas sedimentarias están agrupadas en tres unidades litográficas de edades Neoproterozoica, Ordovícica-Devónica y de las primeras etapas del Carbonífero. También hay rocas

metamórficas formadas por metamorfismo de contacto asociado a intrusiones de granitos, como son las corneanas, cuarcitas y esquistos negros (Palero *et al.*, 2003).

La secuencia litoestratigráfica está compuesta de rocas siliciclásticas intercaladas con rocas volcánicas y algunos niveles de rocas carbonatadas. Se pueden diferenciar cuatro ciclos sedimentarios separados por inconformidades. Los dos primeros son los denominados Alcudiense, de edad Neoproterozoica, y están formados por unidades turbidíticas y sedimentos de plataforma pertenecientes al Alcudiense Inferior y Superior, respectivamente. Estos sedimentos sufrieron dos episodios de deformación, el primero afectó al Alcudiense inferior y el segundo al superior, con movimientos verticales a lo largo de fracturas NO-SE. Por encima, se encuentran sedimentos de plataforma con intercalaciones de rocas volcánicas que pertenecen a la secuencia Ordovícica-Devónica. Y por último se depositó el denominado "Culm" de los Pedroches, formado por una unidad de pizarras negras de edad Carbonífera.

Posteriormente tuvo lugar la orogenia Varisca que afectó a toda la serie sedimentaria. En esta orogenia se pueden reconocer dos fases, en la primera se produce un acortamiento N-S que es el precursor de los anticlinales y sinclinales O-E y NO-SE que contienen mineralizaciones de Zn-Pb-Cu; y en la segunda, se produce un acortamiento E-O que genera una zona de cizalla frágil-dúctil con fallas sinestrales NO-SE y fallas dextrales ENE-OSO (Palero., 2005).

El Valle de Alcuía se caracteriza por la presencia de depósitos filonianos de sulfuros de Pb-Zn con ganga carbonatada (Palero-Fernández y Martín-Izard, 2005). Según Palero (1991) los yacimientos del Valle de Alcuía se clasifican en cinco tipos (A-E) según diversas variables. Las minas de San Quintín pertenecen al tipo E, yacimientos de filones de Pb, Pb-Zn y Pb-Ag. Estos filones presentan una textura de brecha en fracturas de tipo extensional, orientadas de NE-SO debido a una deformación HD2. Este tipo de depósito es el más común en el Valle de Alcuía y el responsable de la mayor parte de la producción. Las venas tipo E varían en dimensiones, desde unos pocos metros hasta más de 2 km, con profundidades que oscilan entre centímetros y más de 15 metros. Las minas de San Quintín, en particular, alcanzaron profundidades de hasta 700 metros. La asociación mineral en estos yacimientos incluye galena, esfalerita, calcopirita, ankerita y barita, siendo la galena y la ankerita las más relevantes (Palero *et al.*, 2003).

### **3.3 Actividad minera**

En las minas de San Quintín se extrajeron principalmente galena argentífera y esfalerita, para la extracción de Pb, Ag y, posteriormente, Zn.

Los primeros datos de explotación datan del 1559 cuando la explotación se registró en el registro de explotaciones de Villamayor de Calatrava, aunque la explotación intensiva

comenzó en 1606. Desde el 1887 la explotación la llevó a cabo la Sociedad Minero-Metalúrgica de Peñarroya (SMMPE), hasta que a principios del siglo XX se produjo una bajada significativa en la producción debida al agotamiento de los filones y a la crisis de la industria extractora española. Por esta razón, La SMMPE desarrollo la tecnología por flotación para tratar las antiguas balsas que contenían unos metales que no se había podido explotar con las técnicas antiguas (Lopez Morrel, 2003), hasta que en 1923 se produjo el cierre definitivo del grupo minero de San Quintín.

Durante la primera época de extracción se produjeron concentrados de galena por concentración gravitacional mediante jigs primitivos (García-Lorenzo *et al.*, 2019), que dejaron lo que se denominan balsas antiguas, además de escombreras de roca estéril (Oyarzun *et al.*, 2010). Después del cese de la explotación, entre 1973 y 1988 se realizó un relavado de las antiguas balsas en San Quintín Este, ya que estos materiales contenían una concentración muy elevada de Zn, un metal con ningún interés en la época de la primera explotación. Se procesaron unos 3 millones de toneladas por flotación (García-Lorenzo *et al.*, 2019). Esto produjo la gran balsa en San Quintín Este (Oyarzun *et al.*, 2010).

En estos últimos años, además del relavado de las balsas antiguas, se trataron toneladas de cinabrio (HgS) provenientes del Distrito Minero de Almadén (Martín-Crespo *et al.*, 2015), lo que concluyó en la presencia de una escombrera de Hg. Esta escombrera genera dos problemas ambientales, la formación de un sulfato de mercurio (schuetteita ( $\text{Hg}_3^{2+}[\text{O}_2\text{ISO}_4]$ )) y la emisión de gases de mercurio gaseoso en elevadas concentraciones (Oyarzun *et al.*, 2010; Martín-Crespo *et al.*, 2015).

En general, a lo largo de su historia la mina produjo más de 550.000 toneladas de galena, 5.000 toneladas de esfalerita y 550 toneladas de plata (Martín-Crespo *et al.*, 2015), además de las toneladas de cinabrio de Almadén que se trataron.

### **3.4 Clima y vegetación**

Esta zona presenta un clima mediterráneo continental que se caracteriza por tener estaciones muy marcadas con bajas precipitaciones heterogéneas y una gran amplitud térmica. La temperatura media anual es de 15,6 °C, siendo el mes más cálido julio con 26,7 °C y el más frío enero con 6 °C. Las precipitaciones se producen normalmente en los meses de otoño y primavera, con una precipitación acumulada de 402 mm. En el año 2024 el mes con mayor precipitación fue diciembre con 59 mm, seguido de octubre y abril con 53 y 48 mm, respectivamente; y el mes más seco, agosto con una precipitación acumulada de 5 mm (AEMET, 2024).

Estas condiciones climáticas y la composición ácida del suelo determinan la vegetación de la zona donde predominan la encina (*Quercus ilex*) con matorrales de jaras

(*Cistus ladanifer*), que son típicas del sureste de la Península Ibérica. Sin embargo, esta zona ha sido ampliamente explotada con fines ganaderos y agrícolas, lo que ha resultado en que esta vegetación típica comentada anteriormente haya desaparecido en muchas partes o solo se encuentran plantas de pequeño porte (Quintanar *et al.*, 2009).

### **3.4 Restauración Geomorfológica y Remediación Geoquímica**

Como se ha mencionado en el apartado 3.3, la explotación de la mina de San Quintín ha dejado distintos residuos mineros abandonados, tales como balsas y escombreras. Estos residuos presentan una cantidad elevada de EPTs que suponen un riesgo medioambiental.

Las principales problemáticas en las zonas mineras abandonadas son la dispersión física y química de EPTs. La dispersión química se produce mediante la formación de drenaje ácido de mina (DAM) que se produce por la meteorización de las balsas y escombreras abandonadas y que presenta un pH ácido y una alta concentración de EPTs. Además, los residuos abandonados se encuentran expuestos a los agentes meteorológicos (lluvia, viento, etc.) que pueden ocasionar erosión hídrica y eólica, lo que puede dispersar las partículas contaminantes.

Por esta razón se ha llevado a cabo un Plan de Restauración en el que se ha realizado una restauración geomorfológica y una remediación química de estos residuos, con el fin de disminuir la erosión y prevenir la formación de DAM e inmovilizar los EPTs presentes en los pasivos mineros. Esta restauración se ha planteado bajo un enfoque de restauración ecológica, utilizando materiales del entorno y revegetando con especies autóctonas y adaptadas al clima de la zona.

La restauración física se ha realizado utilizando los principios de la Restauración Geomorfológica, mediante el método GeoFluv. Para ello, se construirán morfologías complejas, convexo-cóncavas, imitando a las formas de los paisajes naturales que son estables, no tienen casi erosión. Además, se creará una red de drenaje estable.

La problemática de mayor importancia en la mina de San Quintín es la generación de DAM y la movilidad de los EPTs, por lo que se ha propuesto una remediación química y neutralizaciones de acidez mediante la aplicación de una enmienda de caliza y el desarrollo de un tecnosuelo que favorecerá la estabilización de semillas ayudando a la revegetación.

En el caso de San Quintín Oeste, los materiales de las balsas antiguas se han disgregado y movilizado en su totalidad para su posterior tratamiento. Se ha estimado en base al valor promedio del PNN (-119,18 kg CO<sub>3</sub>Ca/t residuo) de las balsas que se necesitará una enmienda del 11,9% de CO<sub>3</sub>Ca por tonelada de residuo para prevenir la generación de

acidez, aunque se espera que el valor sea menor ya que se van a mezclar también con los estériles de pizarra que disminuye la posibilidad de generar esta acidez.

El tecnosuelo propuesto consta de cuatro horizontes diferenciados. El primer horizonte está constituido por los materiales mineros encapsulado entre dos capas de la enmienda caliza. Sobre estos se extenderá una capa de arcillas de unos 10-20 cm para que impida la entrada de agua en los materiales mineros. La siguiente capa la formará una capa de gravas de distinta granulometría de 30 cm de espesor cuya función es impedir la ascensión capilar de sales solubles. Por último, una capa de tierra vegetal de entre 20-50 cm de espesor para que sirva de sujeción a la vegetación.

Para el diseño de los canales se incluirá una manta de bentonita en el fondo de los cauces para evitar la infiltración de las aguas que discurran por él. Esta capa irá cubierta de una capa de grava caliza de 15 cm mínimo, según su diseño geomorfológico.

## 4. MATERIALES Y MÉTODOS

### 4.1 Diseño de muestreo y recogida de muestras

Se han realizado tres muestreos a lo largo del cauce del Arroyo de La Mina que atraviesa los residuos mineros: uno al iniciarse la restauración (11-12-2023) para conocer las condiciones iniciales, otro a mitad de la restauración (9-05-2024) y el último en la fase final de los trabajos (22-10-24) para observar la evolución completa (Fig. 2).

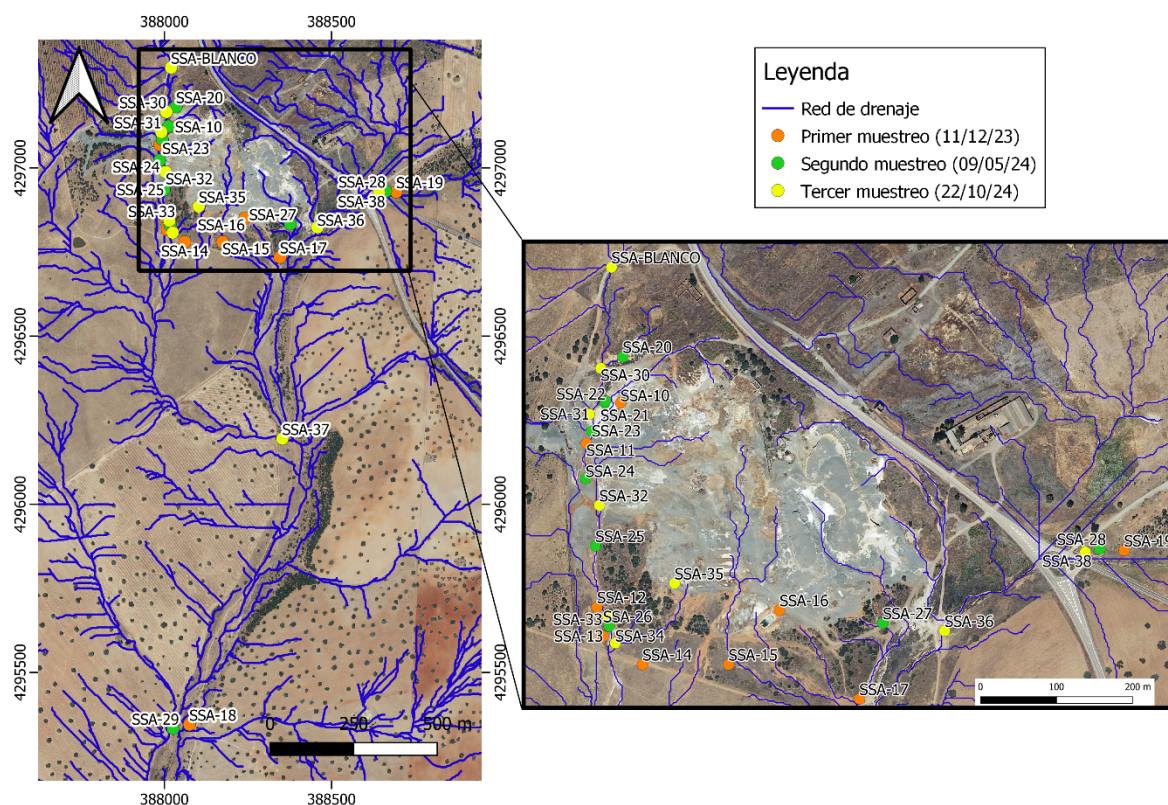


Figura 2: Localización de las muestras recogidas en los tres muestreos

En el primer muestreo se han recogido 10 muestras de agua superficial para observar su evolución, aunque no era del todo posible recogerlas en los mismos puntos debido a que la estacionalidad del caudal y la modificación del cauce por las labores de restauración han formado charcas en distintos sitios conforme se avanzó en la restauración. (Tabla 1).

	Muestra	X	Y	Distancia (m)	Características
Primer muestreo	SSA-10	388032	4297122	74,9	
	SSA-11	387987	4297069	144,5	
	SSA-12	388001	4296948	321,2	Color negruzco por la mezcla con materia orgánica.
	SSA-13	388009	4296855	589,2	Incorporación de pequeños arroyos. Color crema por los residuos mineros
	SSA-14	388061	4296817	895,6	Color ocre.
	SSA-15	388174	4296851	1201,5	Charca. Agua mezclada con los carbonatos.
	SSA-16	388241	4296784	1598,9	Presencia de hidrocarburos de la maquinaria.
	SSA-17	388346	4296735	2097,3	
	SSA-18	388075	4295345	2673,1	Arroyo de la Mina, aguas debajo de la mina.
	SSA-19	388694	4296929		Arroyo de la Mina al salir de San Quintín Este

Segundo muestreo	SSA-20	388035	4297182	0,0	
	SSA-21	388011	4297122	64,6	Charca. Agua procedente de los residuos y de las calizas.
	SSA-22	388012	4297124	127,0	Cauce principal.
	SSA-23	387994	4297085	232,3	Charca con enmendante y eflorescencias en los bordes.
	SSA-24	387986	4297023	398,7	Presencia de residuos cerca sin enmendante.
	SSA-25	387999	4296935	648,3	Plantas rojas y rosas en la llanura. Indicadores de acidez.
	SSA-26	388017	4296830	1000,8	
	SSA-27	388377	4296834	1488,7	Las eflorescencias siguen presentes hasta este punto.
	SSA-28	388662	4296931		Arroyo de la Mina al salir de San Quintín Este
SSA-29	388026	4295333	2849,8	Arroyo de la Mina, aguas debajo de la mina.	
Tercer muestreo	SSA-30	388006	4297167	0,0	Charca anterior a la mina
	SSA-31	387991	4297107	61,8	Cauce sin lecho de bentonita
	SSA-32	388004	4296988	240,9	Cauce, tras bentonita
	SSA-33	388015	4296843	565,0	Cauce, antes de salida de la zona minera y de converger con afluente
	SSA-34	388025	4296808	924,5	Afluente del este que se une al anterior
	SSA-35	388103	4296886	1221,8	Charca sobre zona restaurada
	SSA-36	388458	4296824	1789,2	Arroyo de la Mina tras pasar por el Este de San Quintín Oeste
	SSA-37	388353	4296195	2821,2	Arroyo del cauce muestreado en 3-6 antes de unirse al Arroyo de la Mina
	SSA-38	388643	4296927		Arroyo de la Mina al salir de San Quintín Este
SSA-BLANCO	388020	4297299	132,7	Muestra procedente de aguas arriba.	

Tabla 1. Localización geográfica de las muestras y algunas características.

La recogida de las muestras se ha realizado enjuagando tres veces el bote con el agua de la muestra antes de la recolección (Fig. 3) y se han recogido 100 ml en las zonas donde había poca cantidad de agua y 500 ml donde la cantidad de agua era suficiente para la caracterización completa de la calidad de las aguas, incluyendo aniones y cationes principales.



Figura 3: Imagen de la recogida de muestras.

Una vez recogidas, las muestras se han almacenado a 4 °C y posteriormente se han filtrado a 45 µm para su análisis. Además, las muestras recogidas para la caracterización de aniones y cationes de las aguas se han congelado para su conservación.

#### **4.2 Determinación de parámetros fisicoquímicos**

En los puntos de recogida de las muestras se han medido el pH y el potencial redox (Eh) con el medidor portátil HANNA HI 98190 y la conductividad eléctrica (CE) con el medidor portátil HANNA HI 9033 en el primer muestreo. En el segundo, tanto el pH como la CE se han medido con el medidor portátil HANNA HI 9811-5, y tanto el Eh como la CE de la muestra SSA-27 se ha medido en laboratorio.

#### **4.3 Determinación de cationes y aniones**

Para la completa caracterización de las aguas, se ha realizado el análisis de cationes (Ca, K, Mg y Na) mediante Espectrometría de Emisión Óptica con Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-OES). En este proceso la muestra se nebuliza y se introduce en un plasma de argón a alta temperatura. En el plasma, los átomos se excitan y emiten luz a longitudes de onda características. Esta luz es detectada por un espectrómetro, y su intensidad se relaciona directamente con la concentración del elemento presente.

El análisis de aniones se realizó mediante Cromatografía Iónica (fluoruro, cloruro, nitrato y sulfato, en el primer muestreo, en los otros dos solo se han analizado cloruro y sulfato). En este método, la muestra se inyecta en una columna cromatográfica que contiene una resina con carga opuesta a los iones que se desean analizar. A medida que los iones atraviesan la columna, se separan en función de su afinidad con la resina. Los iones separados llegan a un detector, comúnmente un conductímetro, que mide la conductividad eléctrica de cada especie iónica. La señal obtenida se traduce en un cromatograma, donde la intensidad y el tiempo de retención permiten identificar y cuantificar los iones presentes.

Por último, la alcalinidad se ha medido por Potenciometría. Para esto, se mide el pH inicial de cada muestra, luego se va agregando un volumen específico (en nuestra 50 uL) de HCL (0,1N) mientras la muestra se va agitando hasta que se alcance un pH de 4,5. Se suma el volumen total de ácido que se ha añadido y se usa la siguiente ecuación para calcular la alcalinidad total:

$$\text{Alcalinidad (mg CaCO}_3\text{/L)} = \frac{N \times V \times 50.000}{\text{muestra}}$$

Donde:

N = normalidad del ácido (eq L<sup>-1</sup>). Se calcula como:

$$N = M \times \text{número de equivalentes}$$

V = volumen total de ácido gastado (mL)

V<sub>muestra</sub> = volumen de la muestra titulada (mL)

De cada muestreo, se han caracterizado las siguientes muestras (Tabla 2), debido a su ubicación en el cauce.

Primer muestreo	Segundo muestreo	Tercer muestreo
SSA-13	SSA-20	SSA-30
SSA-14	SSA-23	SSA-32
SSA-15	SSA-24	SSA-33
SSA-16	SSA-26	SSA-35
SSA-17	SSA-28	SSA-37
SSA-18	SSA-29	SSA-BLANCO
SSA-19		

Tabla 2: Muestras caracterizadas.

#### **4.4 Determinación de EPTs solubles**

Para la determinación de EPTs se ha utilizado la técnica de espectrometría de absorción atómica mediante atomización en llama utilizando el Espectrómetro iCE 3000 series (Fig. 4A). En este método, la muestra se nebuliza y se hace pasar a través de una llama, donde los átomos del elemento que se quiere analizar se atomizan. A continuación, se hace pasar una longitud de onda específica a través de la llama. Los átomos absorben parte de esta radiación dependiendo de la concentración del elemento que se esté analizando. Cuanto mayor sea la intensidad de absorción, mayor es la concentración de cada elemento.

Los elementos estudiados mediante esta técnica han sido el Fe, el Cd, el Pb y el Zn. Para determinar la concentración de cada elemento se han utilizado concentraciones conocidas de cada elemento para realizar una recta de calibrado. En el caso del Fe, Zn y Pb se han utilizado concentraciones de 1, 2, 5 y 10 mg L<sup>-1</sup> y de 1, 2 y 5 mg L<sup>-1</sup> para el Cd.

Para conocer el límite de detección de cada elemento se han calculado con la desviación estándar del blanco para cada análisis. Además, para realizar estos análisis algunas de las muestras se han diluido.

El contenido en As fue determinado mediante Espectrometría de Fluorescencia Atómica con generación de hidruros (GH-AFS) empleando un equipo PSA Millenium Excalibur 10055 (Fig. 4B). Las muestras fueron preparadas en HCl al 30% y I-/AA (ácido ascórbico C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>) al 2%. Se utilizó, NaBH<sub>4</sub> 0,7% (m/v) en 0,1M de NaOH, como reductor y argón como gas portador. El límite de detección se ha calculado como 0,02 µg L<sup>-1</sup>.

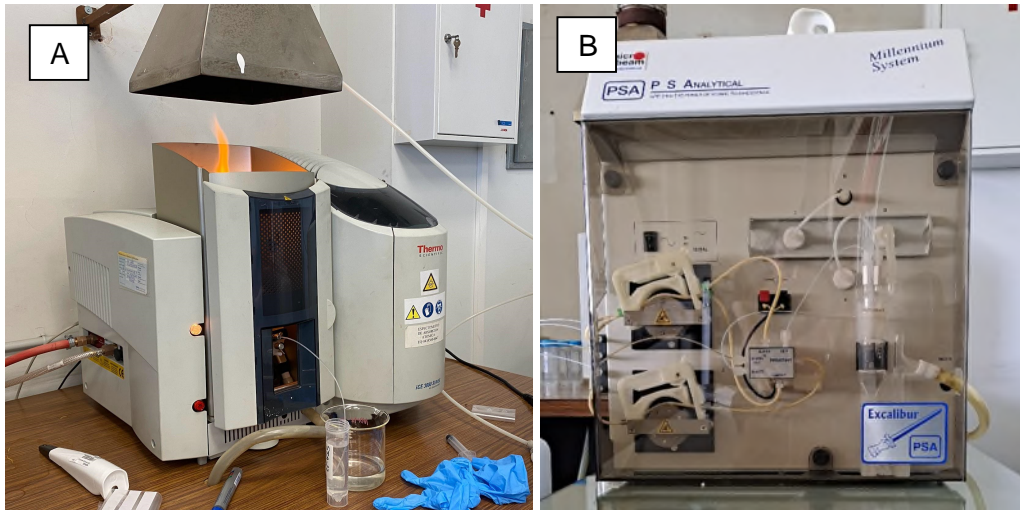


Figura 4: A) Espectrómetro iCE 3000 series. B) PSA Millennium Excalibur 10055.

#### **4.5 Tratamiento de datos**

Para el tratamiento geoestadístico se ha utilizado el programa Statgraphics, en el que se ha realizado un análisis multivariante con los EPTs analizados (Fe, Cd, Pb y Zn), parámetros fisicoquímicos (pH y CE) y la concentración de aniones (cloruro, sulfato y  $\text{HCO}_3^-$ ) y cationes (Ca, K, Mg y Na) con el fin de obtener una matriz de correlación de Pearson. El rango de estos coeficientes de correlación se sitúa entre -1 y +1, y evalúan la intensidad de la relación lineal entre las variables. El P-value en cada sección de la tabla representa un valor que verifica la significancia estadística de las correlaciones calculadas. Valores inferiores a 0,05 indican correlaciones significativamente distintas de cero, con un nivel de confianza del 95,0%.

## 5. RESULTADOS

### 5.1 Parámetros fisicoquímicos

En el primer muestreo (Tabla 3) se han medido pH en un rango de entre 3,1 y 7,5, con una media de 5,3. Los pH más bajos en la parte más alta del arroyo y el más alto en la parte del cauce más alejada de los residuos. Las muestras tienen una conductividad media de 2427  $\mu\text{S cm}^{-1}$  y varían en un rango de entre 5700  $\mu\text{S cm}^{-1}$  y 440  $\mu\text{S cm}^{-1}$ , sin importar su ubicación a lo largo del cauce. El Eh máximo es de 220 mV y se encuentra en la parte alta del arroyo, y el mínimo es de -32,6 mV, que pertenece a la muestra que recoge los cauces que provienen de San Quintín Este (SSA-12).

Muestra	pH	CE ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ )	Eh (mV)
SSA-10	3,4	2810	195,4
SSA-11	3,1	5700	220,0
SSA-12	3,8	2300	163,0
SSA-13	3,8	2060	167,0
SSA-14	5,5	440	59,5
SSA-15	7,4	1550	-26,7
SSA-16	6,5	4420	17,8
SSA-17	5,5	3270	72,3
SSA-18	7,5	1150	33,7
SSA-19	7,5	570	-32,6
Media	5,4	2.427	86,9
Máximo	7,5	5700	220,0
Mínimo	3,1	440	-32,6

Tabla 3: Parámetros fisicoquímicos de las muestras del primer muestreo. En rojo se marcan los pH ácidos y en azul los pH básicos.

Las muestras del segundo muestreo (Tabla 4) tienen un pH medio de 5,6, y varían entre 4,1 en la zona más cercana a los residuos y 7,2 en la zona del cauce más alejada de ellos. La CE máxima es de 18300  $\mu\text{S cm}^{-1}$  y se trata de una muestra perteneciente a una pequeña charca con eflorescencias en los bordes; y la CE mínima es 1260  $\mu\text{S cm}^{-1}$ , en la muestra que pertenece al cauce antes de entrar a la mina.

Muestra	pH	CE ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ )	Eh (mV)
SSA-20	6,5	1260	-15,1
SSA-21	4,1	3530	65,2
SSA-22	6,1	1340	19,0
SSA-23	6,3	2140	7,5
SSA-24	4,4	2240	66,7
SSA-25	4,1	3590	118,8
SSA-26	4,4	2110	126,5
SSA-27	5,5	18300	65,0
SSA-28	7,1	1860	23,1
SSA-29	7,2	1650	23,9
Media	5,57	3.802	50,1
Máximo	7,2	18300	126,5
Mínimo	4,10	1260	-15,1

Tabla 4: Parámetros fisicoquímicos de las muestras del segundo muestreo. En rojo se marcan los pH ácidos y en azul los pH básicos.

En el último muestreo (Tabla 5), el pH medio es de 6,92 y varía entre un 5,9 en el cauce principal, en una zona donde ya se había colocado el lecho de bentonita, y un 7,5 en una charca en la zona ya restaurada. Estas muestras tienen una CE que varía de una máxima de 1300  $\mu\text{S cm}^{-1}$  en el cauce principal antes de unirse al Arroyo de la Mina, y una mínima de 130  $\mu\text{S cm}^{-1}$  en la zona de la charca. El Eh más alto medido en estas muestras es de 40,9 mV y pertenece a la zona del cauce donde ya se había colocado el lecho de bentonita; el más bajo, -14,2 mV, se encuentra en la charca.

Muestra	pH	CE ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ )	Eh (mV)
SSA-30	6,7	540	17,2
SSA-31	7,0	570	12,3
SSA-32	5,9	870	40,9
SSA-33	6,3	830	33,4
SSA-34	7,0	440	33,3
SSA-35	7,5	130	-14,2
SSA-36	7,4	1030	-4,1
SSA-37	7,0	1300	5,6
SSA-38	7,4	1130	-5,2
SSA-BLANCO	7,0	530	18,9
Media	6,9	737	13,8
Máximo	7,5	1300	40,9
Mínimo	5,9	130	-14,2

Tabla 5: Parámetros fisicoquímicos de las muestras del tercer muestreo. En rojo se marcan los pH ácidos y en azul los pH básicos.

Con respecto a los valores de pH a lo largo de la red de drenaje de San Quintín Oeste (Fig. 5), se puede observar que en el primer muestreo las aguas comienzan teniendo un pH ácido, en torno a 3, que va pasando a un pH neutro a medida que aumenta la distancia con los residuos. También se observa que las aguas que vienen de cauces secundarios describen la tendencia opuesta, siendo los que se encuentran más cercanos los que presentan un pH más alto, ya que pertenece a la muestra tomada en la charca mezclada con los carbonatos. En el segundo muestreo la tendencia es un poco diferente ya que, a excepción de la primera muestra que se encuentra aguas arriba de la mina, el valor de pH comienza siendo ácido, en torno a 4, y pasa a un pH más neutro entre los 150-300 primeros metros, para luego volver a valores cercanos a 4. Luego aumentan hasta la neutralidad a lo largo del cauce. En este caso, los valores de pH del cauce secundario coinciden con los esperables a esa distancia en el cauce principal. Por último, en el último muestreo se observa que los valores han aumentado y se encuentran cercanos a la neutralidad o neutros (entre 5,9 y 7,5) a lo largo de todo el cauce. Además, se puede ver que el pH de las aguas que se recogen a la salida de San Quintín Este tienen en los tres muestreos un valor similar, por encima de 7.

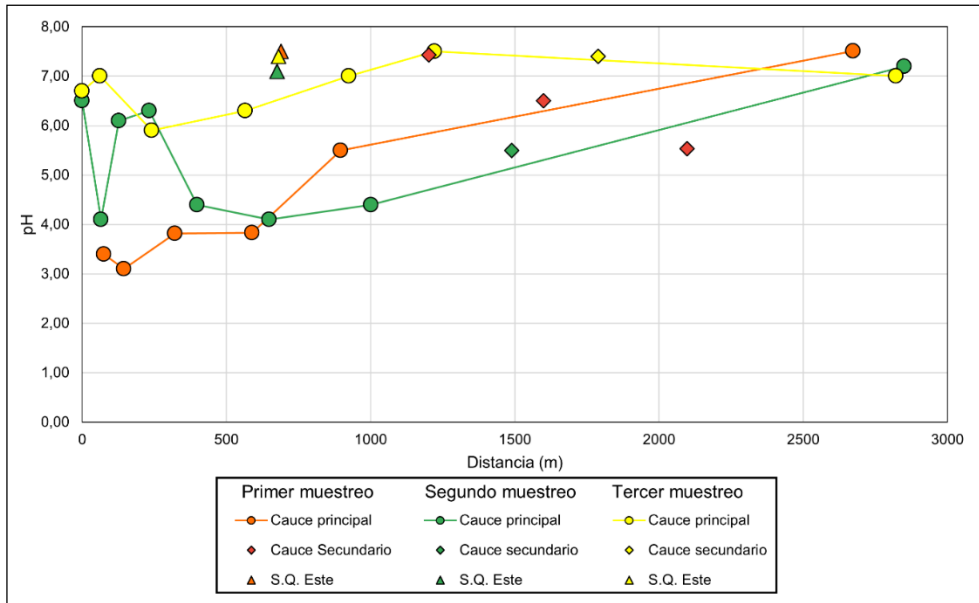


Figura 5: Evolución del pH con la distancia para los tres muestreos.

En cuanto a los valores de CE a lo largo de la red de drenaje de San Quintín Oeste (Fig. 6), en el primer muestreo la CE aumenta en los primeros metros, luego disminuye de forma progresiva y en el último punto se ve un ligero aumento, que puede deberse a la mezcla con las aguas de otros cauces que tienen una CE mayor. En el segundo muestreo la tendencia tampoco es lineal ya que va aumentando y disminuyendo a lo largo del cauce, con excepción de una muestra anómala que presenta una concentración de  $18.300 \mu\text{S cm}^{-1}$ , que no se ha representado en el gráfico. En el último muestreo los valores no varían tanto como en los muestreos anteriores, pero se puede reconocer la misma tendencia que en el primer muestreo.

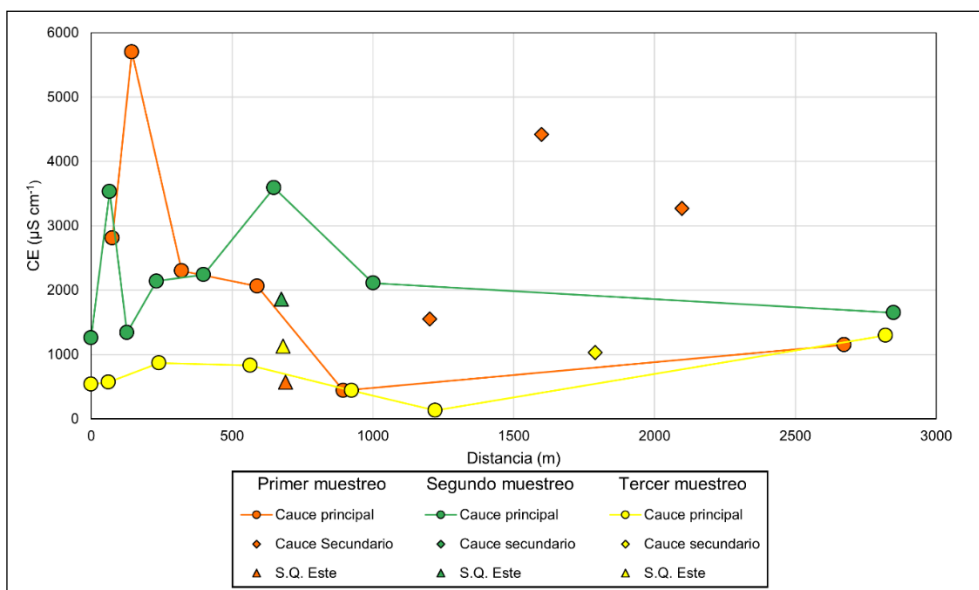


Figura 6: Evolución de la CE con la distancia para los tres muestreos.

En la figura 7 se representa la evolución del potencial redox a lo largo de la red de drenaje en los tres muestreos realizados. Durante el primer muestreo, los valores de Eh en el cauce principal presentan una tendencia decreciente con la distancia, comenzando con valores muy oxidantes (con un máximo de 220 mV en la muestra SSA-11) y descendiendo de forma progresiva hasta llegar a valores de 33,7 mV en la muestra SSA-18. En el cauce secundario los valores aumentan con la distancia, comenzando con un mínimo de -26,7 mV (SSA-15) hasta alcanzar valores de 72,3 mV en la muestra SSA-17. En la muestra que proviene de San Quintín Este, la muestra presenta un valor de Eh de -32,6 mV, lo que describe condiciones reductoras. En el segundo muestreo, los valores presentan una distribución más irregular a lo largo del cauce. Se observa una alternancia entre condiciones ligeramente reductoras y oxidantes: la muestra SSA-20, que pertenece a la zona aguas arriba de la mina, presenta el Eh más bajo con -15,1 mV, mientras que el valor máximo se encuentra en la muestra SSA-26 con 126,5 mV. En el cauce secundario, la muestra SSA-27, presenta unos valores de 65 mV, lo que indica cierta mejora en la oxigenación respecto al primer muestreo. La muestra de San Quintín Este presenta unos valores de 23,1 mV. En el tercer muestreo se observa una estabilización de los parámetros, con valores cercanos a la neutralidad redox. El máximo se encuentra en la muestra SSA-32 (40,9 mV), localizada en una zona donde se había implementado ya el lecho de bentonita. El valor mínimo es de 5,6 mV en la muestra SSA-37. En la muestra perteneciente a los vertidos de San Quintín Este, el Eh tiene un valor de -5,2 mV, lo que significa una mejora en comparación con los valores negativos del primer muestreo.

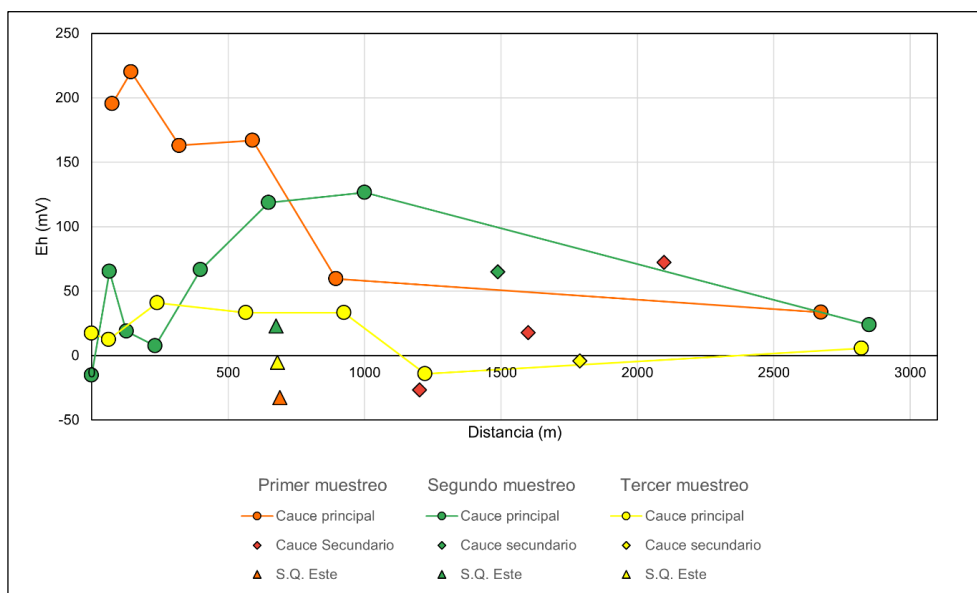


Figura 7: Evolución del Eh con la distancia para los tres muestreos

## **5.2 Contenido en cationes y aniones**

Las muestras analizadas del primer muestreo se han representado en un diagrama de Piper (Fig. 8) y se ha determinado que tienen una composición sulfatada cálcica, excepto

las muestras SSA-16 y SSA-17 que son sulfatadas magnésicas. Estas dos muestras no pertenecen al cauce principal, sino que corresponden a cauces que vienen de otros residuos. Además, estas muestras son las que tienen las máximas concentraciones de sulfato (2369  $\mu\text{g ml}^{-1}$  y 1972  $\mu\text{g ml}^{-1}$ , respectivamente) y de magnesio (353  $\mu\text{g ml}^{-1}$  y 265  $\mu\text{g ml}^{-1}$ , respectivamente). Las muestras con mayor concentración de  $\text{HCO}_3^-$  son la SSA-15 con 87  $\mu\text{g ml}^{-1}$ , que pertenece a la zona donde el agua se encontraba parcialmente mezclada con el enmendante calcáreo, y la muestra SSA-19 con 89  $\mu\text{g ml}^{-1}$ , que se encuentra antes de la mina y recoge los cauces de San Quintín Este.

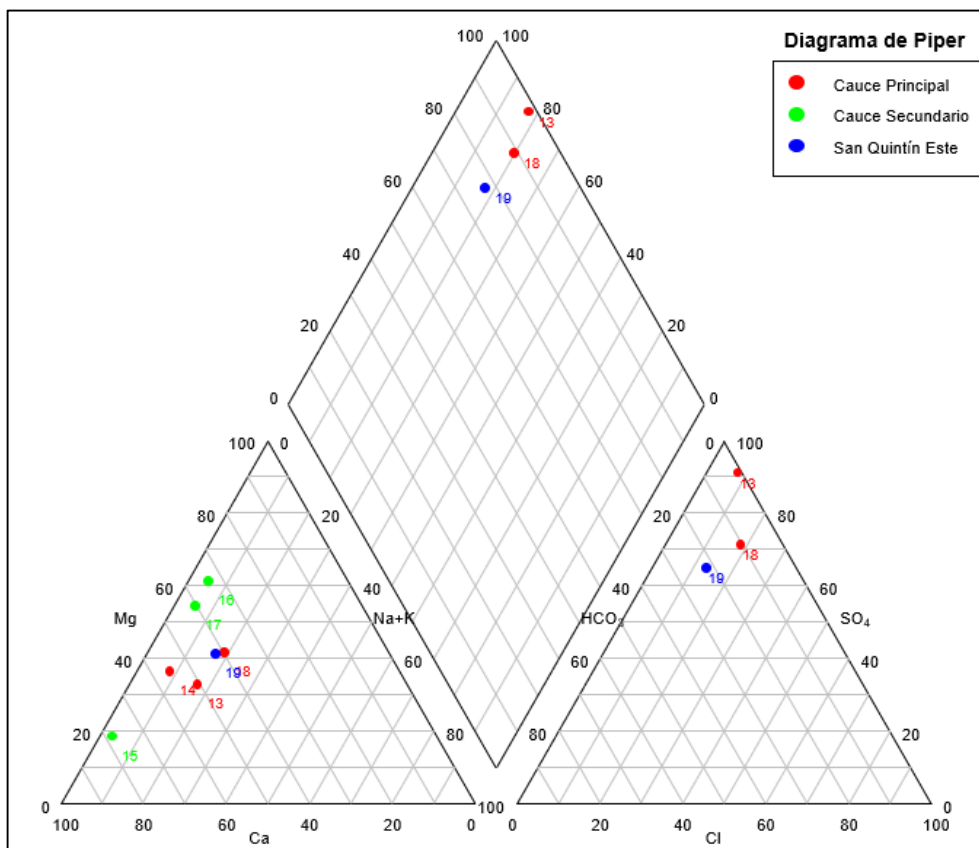


Figura 8: Representación de las muestras del primer muestreo en diagrama de Piper

En el segundo muestreo, las muestras se han representado también en un diagrama de Piper para su caracterización (Fig. 9). Se ha determinado que las muestras siguen presentando una composición sulfatada cálcica, excepto la muestra SSA-28 y SSA-29 que es sulfatada magnésica. Esta muestra no pertenece al cauce principal, si no que pertenece a los vertidos de la mina de San Quintín Este. Las muestras SSA-23 y la SSA-26, presentan las concentraciones de sulfato más altas, superando los 1000  $\mu\text{g ml}^{-1}$ . Aquí se puede apreciar que las concentraciones de sulfato son mucho más bajas que en el anterior muestreo, donde estaban en torno a los 2000  $\mu\text{g ml}^{-1}$ . La muestra con mayor concentración de  $\text{HCO}_3^-$  son la SSA-20, con 77,8  $\mu\text{g ml}^{-1}$ , que pertenece a la primera muestra recogida antes de que el cauce

pase por los residuos, y la SSA-28, con  $53,4 \mu\text{g ml}^{-1}$ , que es la muestra que viene de San Quintín Este.

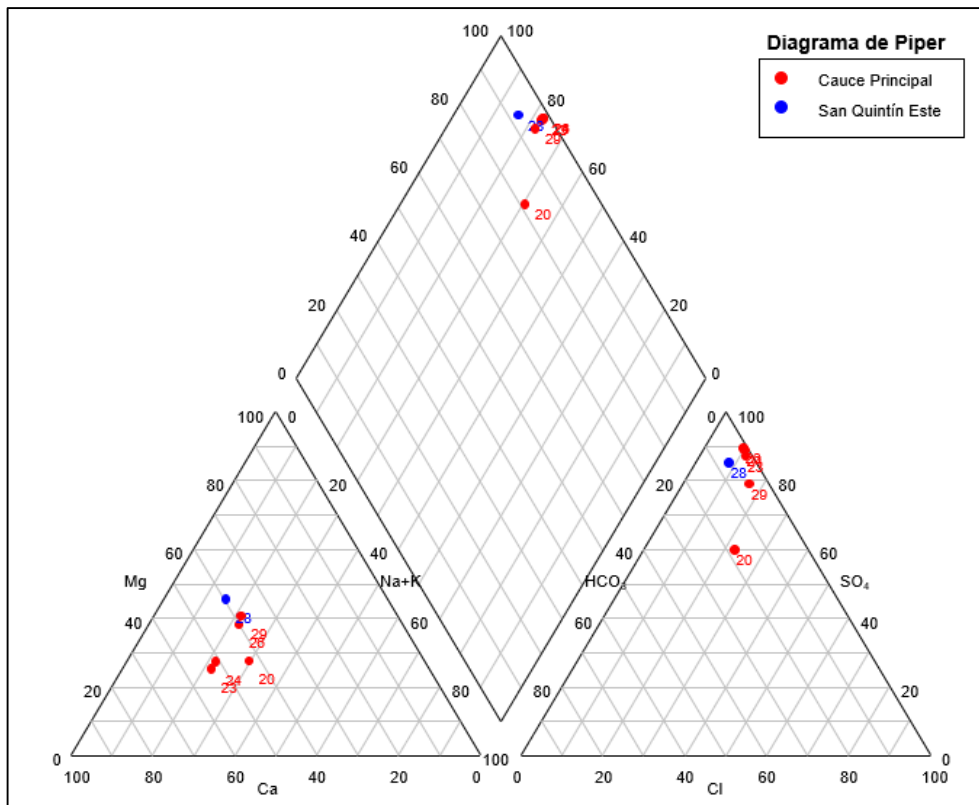


Figura 9: Representación de las muestras del segundo muestreo en diagrama de Piper

Por último, el tercer muestreo se ha representado también en un diagrama de Piper (Fig. 10), donde se ha podido caracterizar que las muestras siguen siendo sulfatadas cálcicas, excepto la SSA-35 que es bicarbonatada cálcica. Esta muestra pertenece a una zona de charca restaurada. Además, esta muestra tiene las concentraciones más bajas, con  $22 \mu\text{g ml}^{-1}$  de  $\text{HCO}_3^-$  y  $31,7 \mu\text{g ml}^{-1}$  de calcio. La muestra con la mineralización más alta es la SSA-37 con  $491,3 \mu\text{g ml}^{-1}$  de sulfato y  $112 \mu\text{g ml}^{-1}$  de calcio, que pertenece al cauce principal antes de unirse con el Arroyo de la Mina. En este muestreo se observa una disminución notable de las concentraciones de sulfato.

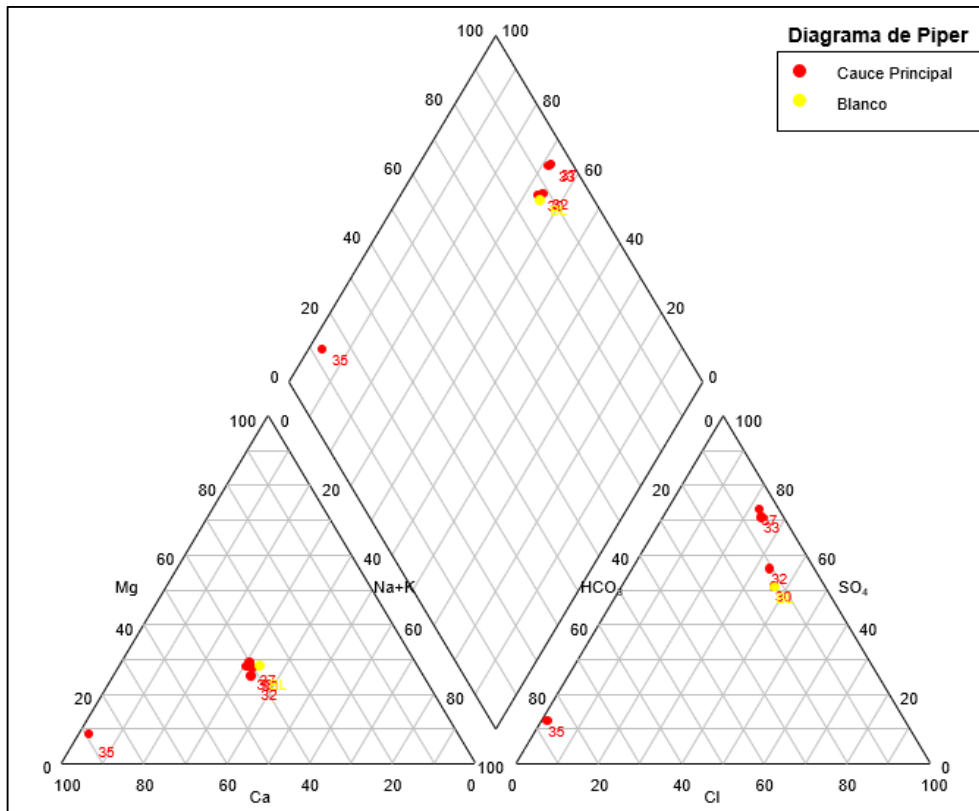


Figura 10: Representación de las muestras del tercer muestreo en diagrama de Piper

Se han representado las muestras del primer muestreo superpuestas con los diagramas de Stiff sobre la red de drenaje en la zona de estudio, con lo que se puede visualizar de forma rápida la composición de cada muestra y su grado de mineralización (Fig. 11) En ella se observa que las muestras del cauce principal en la zona de los residuos (SSA-13 y SSA-14) tienen una composición sulfatada cálcica y que su mineralización se reduce con la distancia; mientras que la muestra SSA-18, que pertenece al Arroyo de la mina, tiene una composición sulfatada cálcica-magnésica y una mineralización baja. La muestra con mayor mineralización es la SSA-16, que tiene una composición sulfatada cálcica-magnésica. Esta muestra aguas abajo pasa a tener una composición cálcica magnésica y tiene una mineralización un poco menor que la muestra SSA-16. Por otro lado, la muestra SSA-15 tiene una composición sulfatada cálcica, y pertenece a una zona de charca donde se mezclaba el agua con el enmendante calcáreo. Por último, se encuentra la muestra SSA-19, que tiene una muy baja mineralización, y tiene una composición sulfatada cálcica-magnésica.

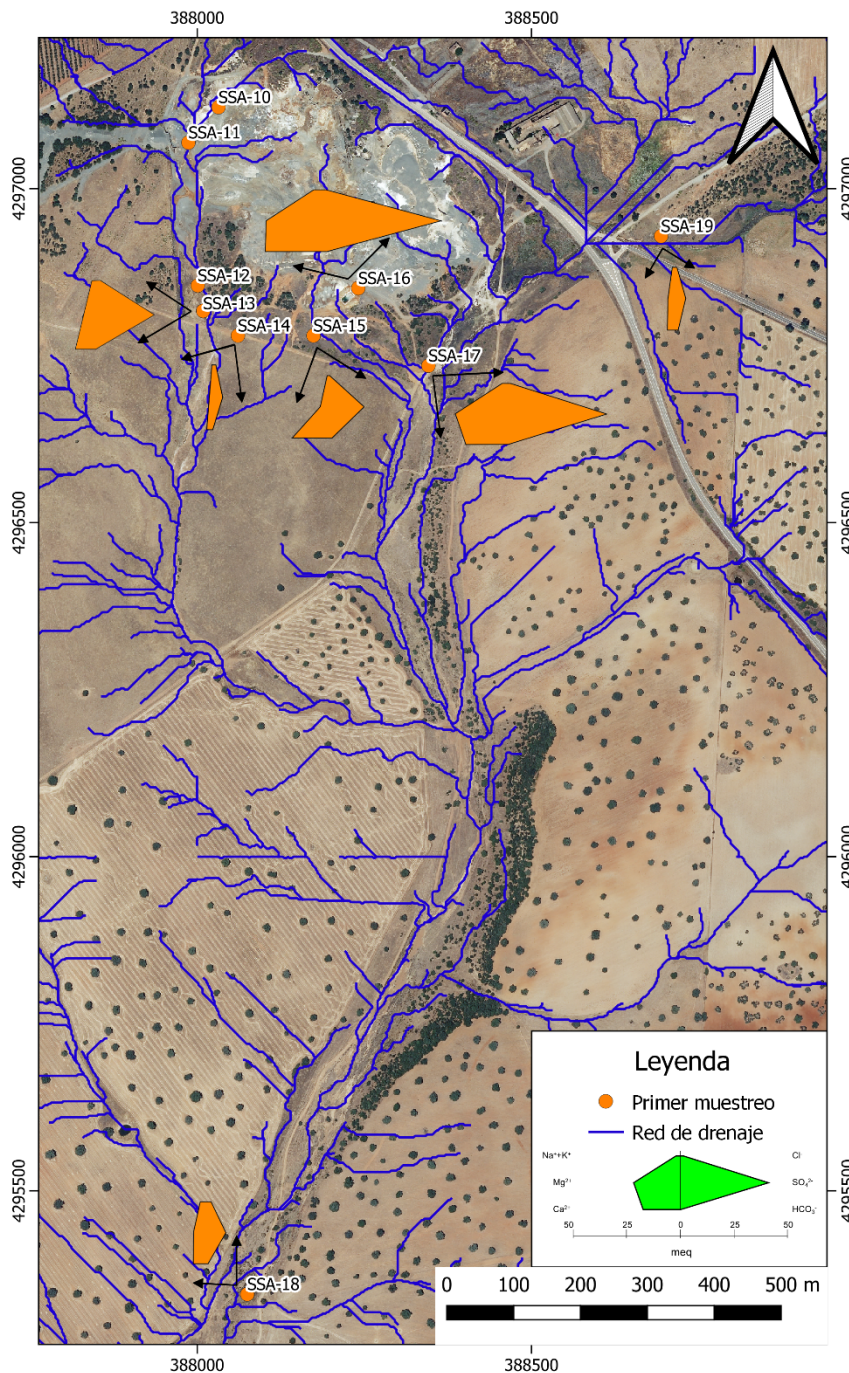


Figura 11: Mapa de caracterización de las aguas del primer muestreo.

Con las muestras del segundo muestreo se ha hecho lo mismo y se ha representado en otro mapa (Fig. 12). La muestra recogida antes de la entrada de la mina (SSA-20), muestra una composición sulfatada cálcica y una mineralización baja. Al entrar en contacto con los residuos se observa un aumento de la mineralización, especialmente de la concentración de sulfato (pasa de  $200 \mu\text{g ml}^{-1}$  a en torno a  $1000 \mu\text{g ml}^{-1}$ ). Esta se mantiene a lo largo de cauce que se encuentra dentro de la mina. En la muestra donde se junta con el Arroyo de la Mina (SSA-29) se observa una disminución de la concentración de sulfato, que es visible en la

forma más pequeña del diagrama de Stiff. Por último, la muestra de los residuos que se recogen de San Quintín Este tiene una concentración sulfatada cálcica y una mineralización parecida a la muestra SSA-29.

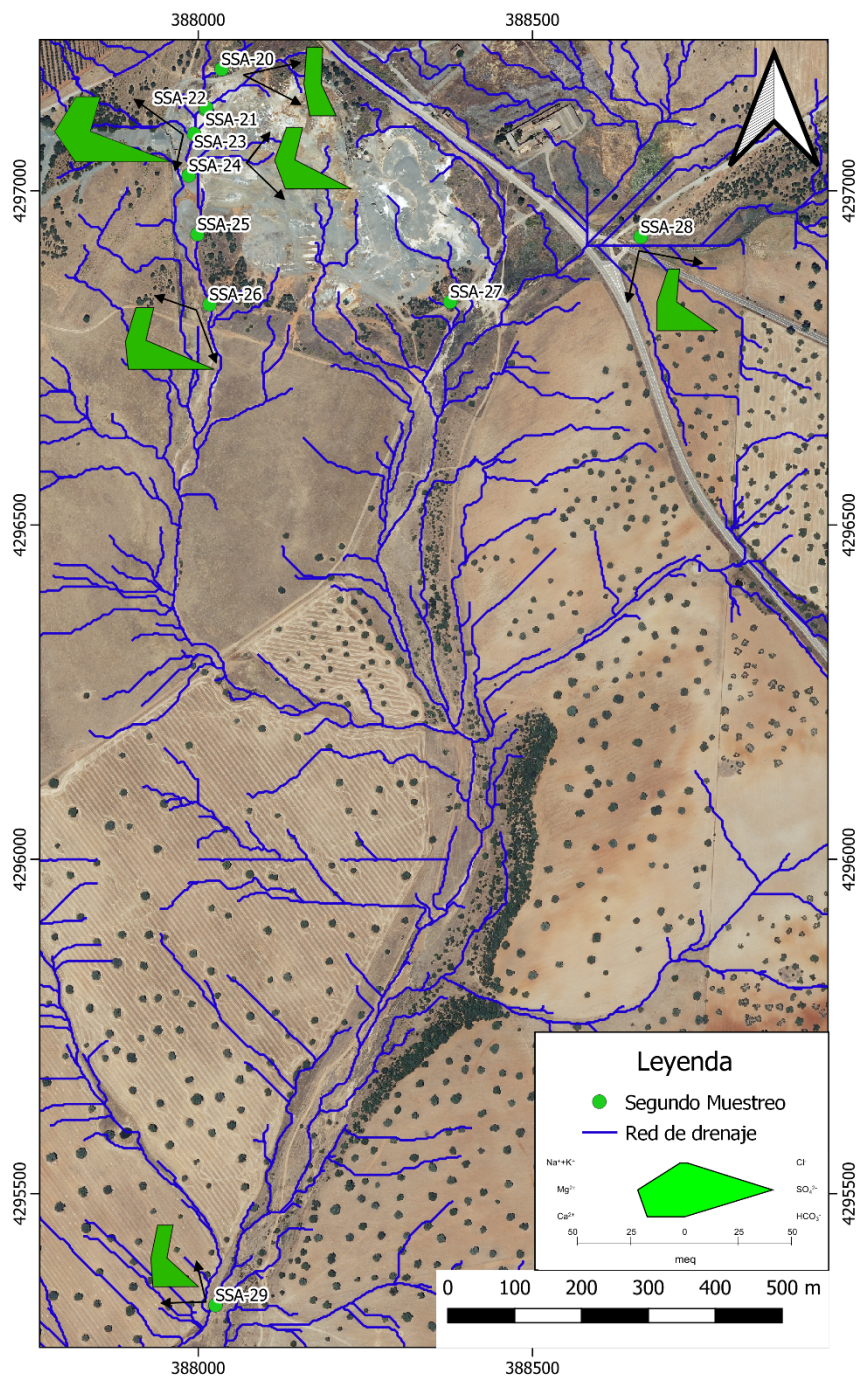


Figura 12: Mapa de caracterización de las aguas del segundo muestreo.

Por último, en el último muestreo (Fig. 13) se ha observado que la mineralización de las muestras es muy baja, siendo la muestra SSA-37 la que mayor mineralización presenta. Esta muestra es la que se encuentra en el cauce principal antes de unirse al Arroyo de la Mina. La mayoría de las muestras presentan una composición sulfatada cálcica, excepto en

la muestra SSA-35 que tiene una composición bicarbonatada cálcica. Además, esta muestra es la que presenta una mineralización más baja.

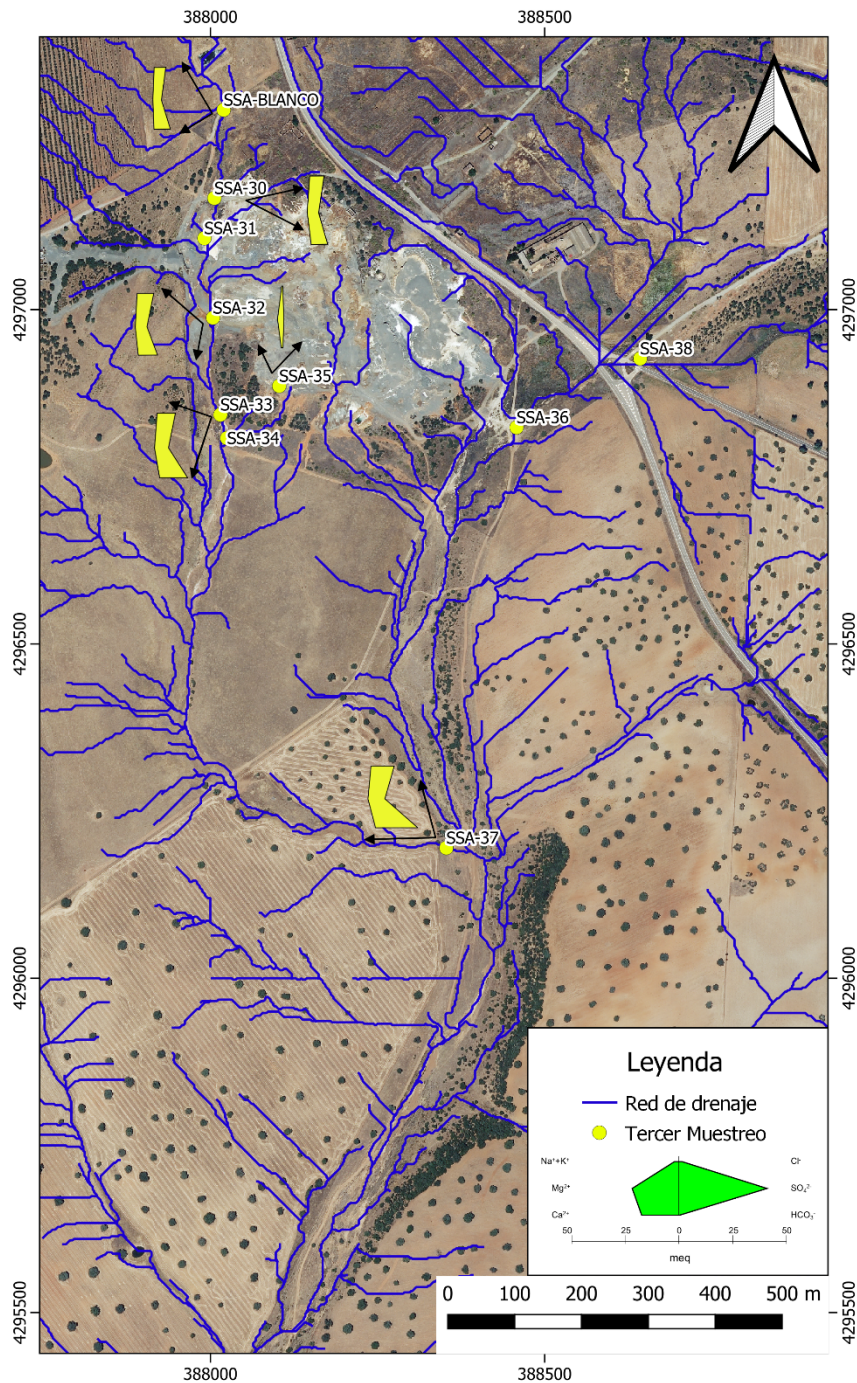


Figura 12: Mapa de caracterización de las aguas del tercer muestreo.

### **5.3 Contenido de EPT solubles**

Al analizar la concentración de EPTs solubles del primer muestreo (Tabla 6), se puede observar que la concentración de Fe y Pb en la mayoría de las muestras se encuentra por debajo del límite de detección. La mayor concentración de Fe es de 22,18 mg L<sup>-1</sup> y pertenece al cauce principal, cerca de los residuos; mientras que la del Pb es de 1,3 mg L<sup>-1</sup> y pertenece

también al cauce principal, después de la incorporación de otros pequeños arroyos. La concentración de Cd varía entre 0,4 mg L<sup>-1</sup> en una zona de charca donde ya se había mezclado el agua con los carbonatos del enmendante; y 3,72 mg L<sup>-1</sup> en el cauce principal, cerca de los residuos. Los valores de As son muy bajos, de 1,88 µg L<sup>-1</sup> en el Arroyo de la Mina aguas abajo de San Quintín Este; a encontrarse por debajo del límite de detección en zonas intermedias del cauce, en la charca y en el Arroyo de la Mina aguas debajo de San Quintín Oeste. Por último, el Zn es el elemento que presenta mayor concentración, con máximas de 1937,11 mg L<sup>-1</sup> en el cauce principal y mínimas de 5,3 mg L<sup>-1</sup> en la charca (agua mezclada con el enmendante calcáreo).

Muestra	Fe (mg L <sup>-1</sup> )	Pb (mg L <sup>-1</sup> )	Cd (mg L <sup>-1</sup> )	Zn (mg L <sup>-1</sup> )	As (µg L <sup>-1</sup> )
SSA-10	2,84	< LD	2,10	983,25	0,082
SSA-11	22,18	< LD	3,72	1937,11	1,397
SSA-12	< LD	< LD	1,50	644,28	0,192
SSA-13	< LD	1,30	1,18	429,13	0,175
SSA-14	< LD	< LD	0,47	21,09	< LD
SSA-15	< LD	< LD	0,40	5,30	< LD
SSA-16	< LD	< LD	1,39	452,00	0,916
SSA-17	< LD	1,13	1,28	301,48	0,157
SSA-18	< LD	< LD	0,45	11,03	< LD
SSA-19	< LD	< LD	0,41	7,28	1,876

Tabla 6: Concentración de EPTs del primer muestreo

En el segundo muestreo (Tabla 7), las concentraciones de Fe son más altas que las del primer muestreo, y tienen unos valores de entre 0,19 mg L<sup>-1</sup> y 0,83 mg L<sup>-1</sup>, que pertenecen a una charca anterior a la mina y a una charca con agua procedente de los residuos, respectivamente. En la muestra SSA-28, tomada en el Arroyo de la Mina a la salida de la mina de San Quintín Este, el Pb se encuentra por debajo del límite de detección. En las demás muestras, la concentración mínima de Pb es de 0,02 mg L<sup>-1</sup>, en la charca anterior a la mina, y la máxima es de 2,71 mg L<sup>-1</sup>, en el cauce principal. En el caso del Cd, se observa una concentración muy alta (10,36 mg L<sup>-1</sup>) en un arroyo secundario y concentraciones muy bajas, 0,01 mg L<sup>-1</sup> y 0,05 mg L<sup>-1</sup>, en la charca anterior a la mina y el Arroyo de la Mina procedente de San Quintín Este, respectivamente. Por último, las concentraciones de Zn siguen siendo las más elevadas, siendo la más alta 819,22 mg L<sup>-1</sup> en la charca con procedente de los residuos y las más bajas en la charca anterior a la mina y el Arroyo de la Mina procedente de San Quintín Este que son 0,44 mg L<sup>-1</sup> y 2,14 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente.

Muestra	Fe (mg L <sup>-1</sup> )	Pb (mg L <sup>-1</sup> )	Cd (mg L <sup>-1</sup> )	Zn (mg L <sup>-1</sup> )	As (µg L <sup>-1</sup> )
SSA-20	0,19	0,02	0,01	0,44	0,009
SSA-21	0,83	1,92	3,63	819,22	0,017
SSA-22	0,25	0,29	0,38	68,93	0,006
SSA-23	0,26	1,99	1,20	612,83	0,014
SSA-24	0,31	1,76	1,05	555,26	0,003
SSA-25	0,50	2,71	4,23	561,64	0,088
SSA-26	0,38	1,00	1,09	640,29	0,005

<b>SSA-27</b>	0,24	1,28	10,36	712,61	0,006
<b>SSA-28</b>	0,39	< LD	0,05	2,14	0,008
<b>SSA-29</b>	0,36	0,24	0,19	37,81	0,005

Tabla 7: Concentración de EPTs del segundo muestreo

En el tercer muestreo (Tabla 8), se observa una disminución de las concentraciones de EPTs. El Fe se ha medido en la muestra antes de entrar a la mina, que se ha considerado como blanco (SSA-BLANCO), y tiene una concentración de 0,04 mg L<sup>-1</sup>. En el cauce principal tiene unos valores que oscilan entre 0,01 mg L<sup>-1</sup> y 0,10 mg L<sup>-1</sup> (en las muestras SSA-32 y SSA-37, respectivamente). En el cauce secundario se ha medido una concentración de 0,07 mg L<sup>-1</sup>. Y en la muestra perteneciente a las aguas de San Quintín Este, tiene una concentración de 0,09 mg L<sup>-1</sup>. En cuanto al Pb, se midieron concentraciones de entre 0,03 y 0,80 mg L<sup>-1</sup>. La muestra perteneciente al blanco tiene una concentración de 0,03 mg L<sup>-1</sup>. En el caso del Cd, se observó una distribución homogénea, con valores entre 0,23 y 0,32 mg L<sup>-1</sup>, lo que es una mejora con respecto a los anteriores muestreos donde ha habido un máximo de 10 mg L<sup>-1</sup>. El Zn experimentó una gran reducción, con valores máximos de 36,76 mg L<sup>-1</sup> (SSA-37). Esto supone una disminución superior al 95 % con respecto a los niveles máximos medidos en anteriores muestreos (~1900 mg·L<sup>-1</sup>). Por último, el As se mantuvo en niveles bajos, de entre 0,003 a 0,049 µg·L<sup>-1</sup>. Estos valores se encuentran la mayoría por debajo de los valores medidos en el blanco.

<b>Muestra</b>	<b>Fe (mg L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Pb (mg L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Cd (mg L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Zn (mg L<sup>-1</sup>)</b>	<b>As (µg L<sup>-1</sup>)</b>
<b>SSA-30</b>	0,03	0,11	0,24	0,53	0,019
<b>SSA-31</b>	0,09	0,03	0,24	0,20	0,002
<b>SSA-32</b>	0,01	0,06	0,26	5,43	0,006
<b>SSA-33</b>	0,06	0,03	0,32	36,01	0,006
<b>SSA-34</b>	<LD	0,80	0,32	24,08	0,024
<b>SSA-35</b>	0,05	0,16	0,23	0,15	0,035
<b>SSA-36</b>	0,07	<LD	0,24	2,72	0,003
<b>SSA-37</b>	0,10	<LD	0,32	36,76	0,049
<b>SSA-38</b>	0,09	<LD	0,26	6,34	0,007
<b>SSA-BLANCO</b>	0,04	0,03	0,23	0,19	0,046

Tabla 8: Concentración de EPTs del tercer muestreo

La figura 11 representa la evolución de las concentraciones de Cd disuelto a lo largo de la red de drenaje. Durante el primer muestreo, en el cauce principal las concentraciones mostraron una tendencia decreciente con la distancia, con valores máximos en los primeros 200 metros (hasta 3,72 mg·L<sup>-1</sup> en SSA-11). A partir de ese punto, las concentraciones disminuyeron gradualmente hasta alcanzar aproximadamente 0,47 mg·L<sup>-1</sup> (SSA-14) al kilómetro de recorrido. En los cauces secundarios, las muestras SSA-16 y SSA-17 registraron entre 1,28 y 1,39 mg·L<sup>-1</sup>. La muestra SSA-15, en una charca con enmendante calcáreo, presentó el valor más bajo (0,40 mg·L<sup>-1</sup>). En San Quintín Este, SSA-19 mostró un valor intermedio (0,41 mg·L<sup>-1</sup>). Para el segundo muestreo, se observó una reducción de las

concentraciones de Cd en el cauce principal, excepto en la muestra SSA-25 que hubo un pico de 4,27 mg L<sup>-1</sup>. La muestra del cauce secundario (SSA-27) presenta la concentración máxima, 10,36 mg L<sup>-1</sup>. En San Quintín Este (SSA-28) las concentraciones son bajas (0,05 mg L<sup>-1</sup>). En el último muestreo, las concentraciones de Cd fueron homogéneas a lo largo del cauce y todas fueron menores de 0,32 mg L<sup>-1</sup>. Esto muestra una disminución considerable con respecto a los anteriores muestreos.

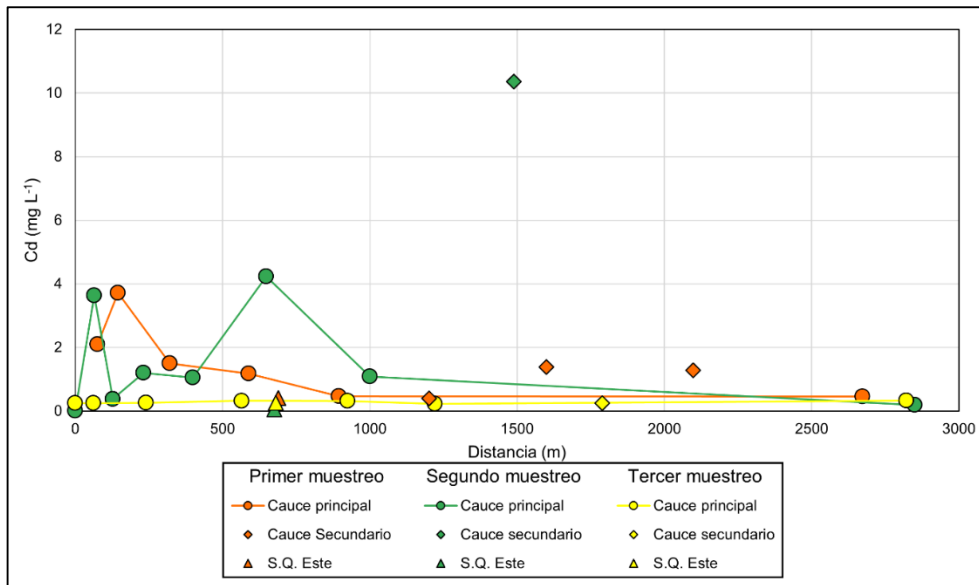


Figura 11: Concentración de Cd a lo largo del cauce

La figura 12 muestra la evolución de las concentraciones de Zn en la red de drenaje. En el primer muestreo se registraron valores extremadamente altos en el cauce principal (hasta 1937 mg·L<sup>-1</sup> en SSA-11). En los cauces secundarios, las concentraciones fueron también elevadas, aunque menores, con un máximo de 452 mg·L<sup>-1</sup> en la muestra SSA-16. En San Quintín Este se mantuvieron bajas (7,28 mg·L<sup>-1</sup>). En el segundo muestreo se observó una reducción general de Zn, con valores entre 40 y 600 mg·L<sup>-1</sup> en el cauce principal. Destacó una anomalía puntual en SSA-26 (640,29 mg·L<sup>-1</sup>). En el cauce secundario la concentración de Zn es de 712,61 mg·L<sup>-1</sup>, siendo uno de los puntos con concentraciones más altas. En San Quintín Este, las concentraciones continuaron siendo mínimas (2,14 mg·L<sup>-1</sup>). Por último, en el tercer muestreo se han reducido considerablemente las concentraciones de Zn en el cauce, con un máximo de en torno a 36 mg L<sup>-1</sup>. Los valores de la muestra de San Quintín Este son un poco más que en las del muestreo anterior (6,34 mg L<sup>-1</sup>).

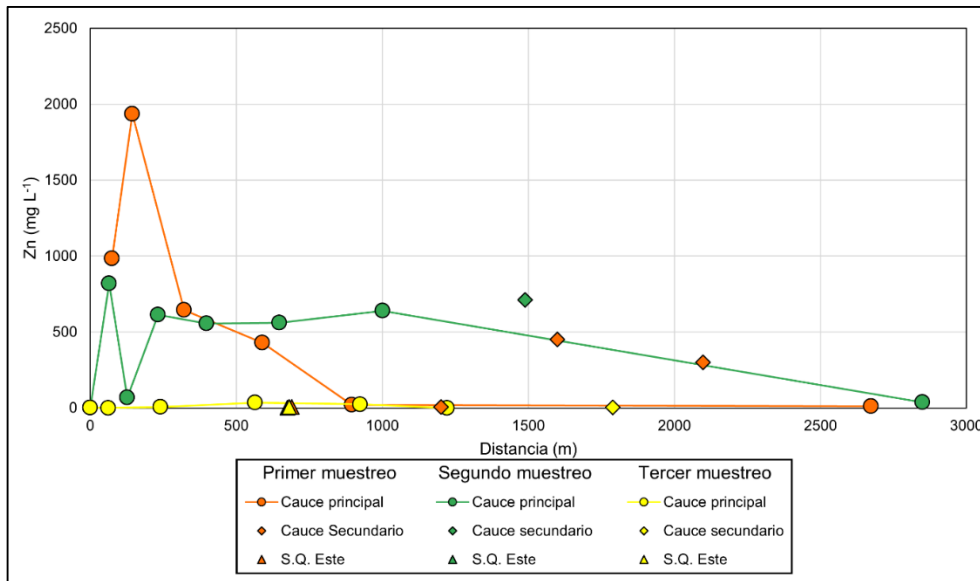


Figura 12: Concentración de Zn a lo largo del cauce

Las concentraciones de Fe a lo largo de la red de drenaje se han representado en la figura 13. Durante el primer muestreo se registró la mayor variabilidad en las concentraciones de Fe, con un valor máximo de 22,18 mg·L<sup>-1</sup> en SSA-11. A partir de los primeros 200 metros del cauce principal, las concentraciones disminuyeron bruscamente, manteniéndose por debajo del límite de detección. En San Quintín Este, los niveles fueron también inferiores al límite de detección. En el segundo muestreo las concentraciones de Fe fueron considerablemente mayores en casi todos los puntos ya que se encontraban por debajo del límite de detección. Sin embargo, al principio del cauce las muestras tenían concentraciones más bajas de 0,19 y 0,83 mg·L<sup>-1</sup> en las muestras SSA-20 y SSA-21, respectivamente. En S.Q. Este, los valores se mantuvieron más altos que en el primer muestreo (0,39 mg·L<sup>-1</sup>). Las concentraciones de Fe del último muestreo son muy bajas (máximo de 0,10 mg L<sup>-1</sup>), por debajo de los valores del muestreo anterior. En las aguas que vienen de S.Q. Este, la concentración es menor que en el muestreo anterior (0,09 mg L<sup>-1</sup>).

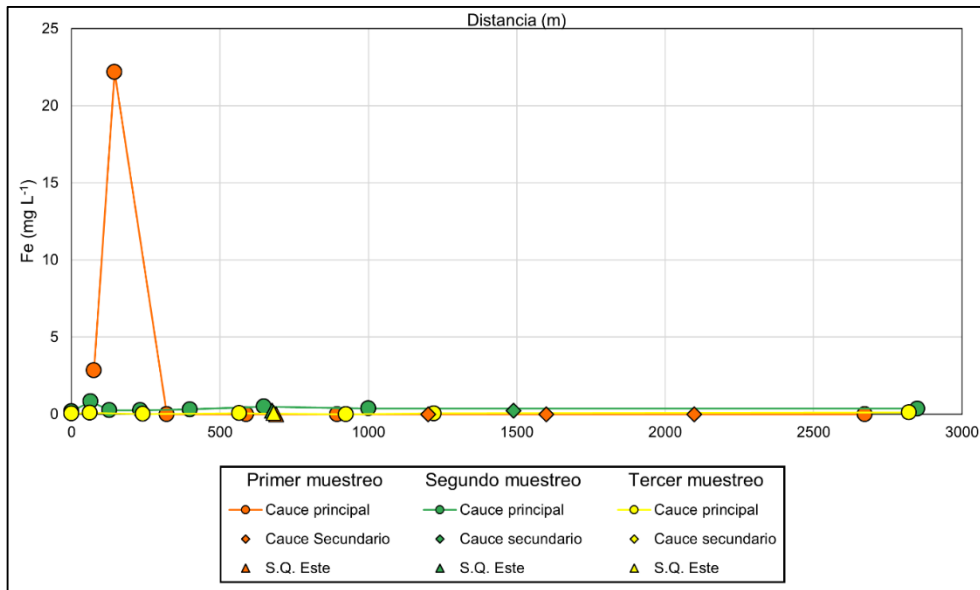


Figura 13: Concentración de Fe a lo largo del cauce

La figura 14 muestra la distribución espacial de las concentraciones de Pb a lo largo del cauce, comparando los resultados obtenidos en los tres muestreos. En el primer muestreo las concentraciones de Pb fueron generalmente indetectables, salvo un valor puntual de 1,3 mg·L<sup>-1</sup> en SSA-13. En el cauce secundario se registró una concentración máxima 1,13 mg·L<sup>-1</sup> en la muestra SSA-17. En la muestra que recoge los vertidos de San Quintín Este no se detectó Pb. En el segundo muestreo se alcanzaron los valores más altos, con un máximo de 2,71 mg·L<sup>-1</sup> en SSA-25, lo que significa un aumento con respecto a las concentraciones del primer muestreo. En la muestra proveniente de San Quintín Este la concentración se encontraba por debajo del límite de detección. En el último muestreo, los valores se encuentran por debajo de los del anterior muestreo, aunque siguen siendo más altos que los del primero. En el cauce principal el valor máximo fue de 0,80 mg L<sup>-1</sup>. En las aguas que provienen de S.Q. Este, se registró un valor por debajo del límite de detección.

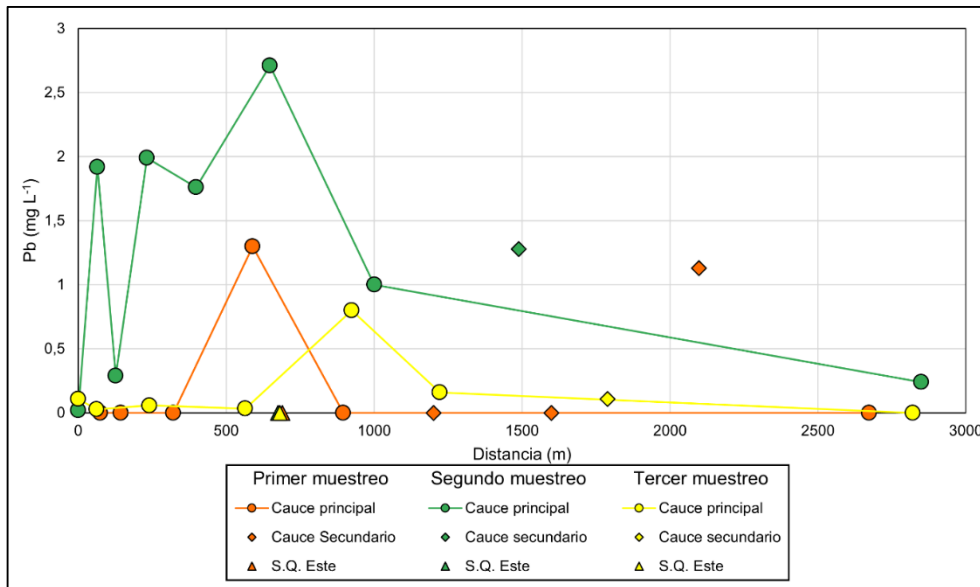


Figura 14: Concentración de Pb a lo largo del cauce

La figura 15 muestra la distribución espacial de las concentraciones de As a lo largo de la red de drenaje, comparando los resultados obtenidos en los tres muestreos realizados. En el primer muestreo los valores más altos As, son de  $1,38 \mu\text{g L}^{-1}$  en SSA-11, seguido de una rápida disminución a lo largo del cauce principal. En el cauce secundario, la muestra de mayor concentración es la SSA-16 ( $0,92 \mu\text{g L}^{-1}$ ). En las aguas que se recogen de San Quintín Este, se cuantificó la máxima concentración,  $1,88 \mu\text{g L}^{-1}$  en SSA-19. En el segundo muestreo las concentraciones de As en el cauce principal se redujeron notablemente, con valores generalmente por debajo de  $0,01 \mu\text{g L}^{-1}$ , salvo en SSA-21 y SSA-25 ( $0,017 \mu\text{g L}^{-1}$  y  $0,92 \mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente), lo que indica una mejora general del sistema. En el cauce secundario también se redujo la concentración ( $0,06 \mu\text{g L}^{-1}$ ). Por último, en las muestras provenientes de San Quintín Este, se ha reducido a  $0,08 \mu\text{g L}^{-1}$ . En el tercer muestreo, correspondiente a la fase final del proceso de restauración, las concentraciones de arsénico disuelto se mantuvieron homogéneas y muy bajas en todo el sistema fluvial, con una máxima de  $0,049 \mu\text{g L}^{-1}$  en la muestra SSA-37. Tanto en el cauce principal como en los cauces secundarios y en San Quintín Este, los valores fueron inferiores a  $0,05 \mu\text{g L}^{-1}$ .

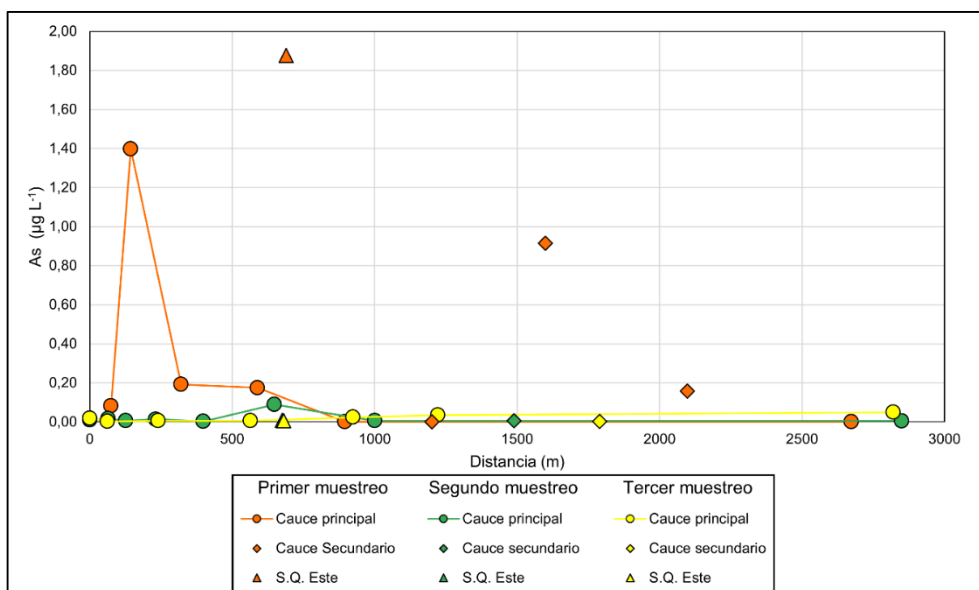


Figura 15: Concentración de As a lo largo del cauce

#### 5.4 Resultados estadísticos

Se ha obtenido una matriz de correlación de Pearson entre los parámetros fisicoquímicos (pH, CE, Eh), los principales aniones y cationes, las concentraciones de EPTs (Fe, Cd, Pb, Zn, As) y la distancia de las muestras de cada muestreo. En **negrita** se encuentran los valores de correlación con un nivel de confianza del 95%, y en verde y rojo los que tienen una correlación significativa directa e inversa, respectivamente.

En el primer muestreo (Tabla 9) hay varias variables que muestran correlaciones: el pH y el Eh presentan una fuerte correlación negativa, lo que es común en el proceso de generación de aguas ácidas y oxidantes. Se detecta una fuerte correlación inversa entre el pH y la concentración de Zn y Cd, evidenciando que los valores de pH bajos se relacionan con concentraciones más altas de Zn y Cd en disolución, dos elementos que comparten patrones de alta movilidad en medios ácidos. Además, el pH muestra una correlación directa con la distancia, demostrando que cuanto más alejadas se encuentran de los residuos, mayor pH tienen las aguas. La CE y el Eh muestran una correlación directa con estos dos metales. Por otro lado, la correlación positiva de Zn-Sulfato indica que ambas variables aumentan conjuntamente en las aguas. Del mismo modo, se observan correlaciones positivas entre distintos metales: Fe-Zn, Fe-Cd, Zn-Cd, Ca-Mg. Además, también se observan correlaciones positivas entre los sulfatos y el Mg, Ca y Cd.

	Distancia	pH	CE	Eh	Fe	Pb	Cd	Zn	As	Cloruro	Sulfato	Bicarbonato	Ca	K	Mg
pH		<b>0,83</b>													
CE	-0,25	-0,51													
Eh	<b>-0,74</b>	<b>-0,97</b>	0,52												
Fe	-0,44	-0,51	0,70	0,56											
Pb	0,14	-0,23	0,06	0,20	-0,19										
Cd	-0,59	<b>-0,77</b>	<b>0,87</b>	<b>0,80</b>	<b>0,87</b>	-0,03									
Zn	-0,64	<b>-0,78</b>	<b>0,82</b>	<b>0,81</b>	<b>0,89</b>	-0,09	<b>0,99</b>								
As	-0,26	0,09	0,29	-0,12	0,45	-0,24	0,31	0,31							
Cloruro	0,21	-0,07	-0,32	0,37	<b>0,00</b>	0,19	-0,16	-0,04	-0,03						
Sulfato	0,17	-0,26	0,99	0,19	<b>0,00</b>	0,37	<b>0,91</b>	<b>0,83</b>	0,00	-0,39					
Bicarbonato	0,36	0,87	-0,48	<b>-0,81</b>	<b>0,00</b>	-0,62	-0,75	-0,73	0,36	0,15	-0,52				
Ca	0,19	-0,01	<b>0,86</b>	-0,07	<b>0,00</b>	0,24	0,64	0,55	-0,16	-0,53	<b>0,87</b>	-0,20			
K	0,76	0,04	0,37	0,16	<b>0,00</b>	0,41	0,40	0,28	0,09	0,37	0,39	-0,09	0,24		
Mg	0,33	-0,08	0,95	0,02	<b>0,00</b>	0,18	<b>0,82</b>	0,71	0,12	-0,42	<b>0,96</b>	-0,44	<b>0,79</b>	0,44	
Na	0,39	-0,29	0,68	0,48	<b>0,00</b>	0,49	0,74	0,75	0,01	0,46	0,63	-0,40	0,35	0,73	0,60

Tabla 9: Matriz de correlación de Pearson con las variables del primer muestreo.

En el segundo muestreo (Tabla 10) se observa una reducción del número de correlaciones significativas, probablemente debido a que este muestreo coincide con las obras de restauración, por lo que el sistema no se encuentra en equilibrio. El pH y el Eh presentan una fuerte correlación negativa, como en el primer muestreo. Se puede apreciar que la correlación del pH con el Zn sigue siendo muy notable. La CE tiene una correlación directa con el Cd. Además, se ha observado también la correlación inversa del pH con el Pb y entre el contenido en sulfatos y el Ca, K, Mg y Na.

	Distancia	pH	CE	Eh	Fe	Pb	Cd	Zn	As	Cloruro	Sulfato	Bicarbonato	Ca	K	Mg
pH	0,37														
CE	0,27	-0,14													
Eh	0,12	<b>-0,82</b>	0,21												
Fe	-0,11	-0,53	-0,12	0,43											
Pb	-0,26	<b>-0,76</b>	0,19	0,59	0,44										
Cd	0,16	-0,37	<b>0,95</b>	0,39	0,12	0,44									
Zn	-0,18	<b>-0,80</b>	0,44	<b>0,65</b>	0,45	<b>0,83</b>	0,61								
As	-0,12	-0,43	-0,02	0,48	0,34	0,63	0,23	0,23							
Cloruro	-0,12	-0,04	-0,17	-0,05	-0,48	0,51	-0,01	0,41	0,12						
Sulfato	-0,19	0,01	-0,50	0,14	-0,79	0,17	-0,43	0,14	-0,32	0,70					
Bicarbonato	-0,13	0,08	0,58	-0,26	<b>0,82</b>	-0,13	0,49	-0,07	0,64	-0,66	<b>-0,85</b>				
Ca	-0,29	0,20	-0,41	-0,27	-0,75	0,30	-0,35	0,11	-0,03	0,75	<b>0,89</b>	-0,65			
K	-0,15	0,28	-0,56	-0,05	-0,72	-0,10	-0,53	-0,10	-0,19	0,49	<b>0,90</b>	-0,57	<b>0,84</b>		
Mg	0,42	0,57	-0,79	-0,04	-0,63	-0,70	-0,81	-0,60	-0,48	0,00	<b>0,54</b>	-0,34	0,39	0,78	
Na	-0,26	-0,07	-0,23	0,05	-0,57	0,46	-0,10	0,40	0,05	0,95	<b>0,87</b>	-0,72	<b>0,87</b>	0,71	0,21

Tabla 10: Matriz de correlación de Pearson con las variables del segundo muestreo.

En el último muestreo (Tabla 11) se ha observado un aumento de las variables con correlaciones, lo que indica una cierta estabilización del sistema. El pH y el Eh presentan una fuerte correlación negativa. Existe una correlación positiva muy fuerte entre Cd y Zn, como se observaba en el primer muestreo. Por otro lado, las correlaciones entre la CE y los principales aniones y cationes son directas y muy elevadas. También se observa una correlación directa entre el sulfato disuelto y los cationes divalentes (Ca, Mg y K), indicando que gran parte del sulfato está acompañado de estos cationes.

	Distancia	pH	CE	Eh	Fe	Pb	Cd	Zn	As	Cloruro	Sulfato	Bicarbonato	Ca	K	Mg
pH	0,44														
CE	0,56	-0,11													
Eh	-0,50	-0,87	-0,04												
Fe	0,48	0,42	0,56	-0,60											
Pb	-0,04	0,05	-0,45	0,34	-0,66										
Cd	0,43	-0,30	0,39	0,43	0,02	0,39									
Zn	0,51	-0,27	0,43	0,34	0,14	0,22	0,97								
As	0,40	0,25	-0,16	-0,18	-0,02	0,13	0,11	0,20							
Cloruro	0,38	-0,39	0,81	0,43	0,36	-0,76	0,70	0,65	0,15						
Sulfato	0,71	0,14	0,93	-0,14	0,85	-0,84	0,67	0,61	-0,07	0,65					
Bicarbonato	-0,08	-0,17	0,33	0,22	-0,22	-0,30	-0,25	-0,32	0,27	0,50	0,15				
Ca	0,78	0,20	0,91	-0,22	0,85	-0,79	0,63	0,57	-0,04	0,61	0,99	0,17			
K	0,20	0,08	0,81	-0,04	0,57	-0,79	0,31	0,20	-0,35	0,49	0,86	0,53	0,84		
Mg	0,62	0,25	0,84	-0,23	0,78	-0,80	0,43	0,34	-0,18	0,49	0,95	0,31	0,95	0,96	
Na	0,54	-0,31	0,83	0,33	0,48	-0,75	0,79	0,76	0,21	0,98	0,70	0,37	0,67	0,45	0,50

Tabla 11: Matriz de correlación de Pearson con las variables del tercer muestreo.

## 6. DISCUSIÓN

En la etapa anterior a la restauración, la calidad del agua superficial varía significativamente a lo largo de la red de drenaje. En la cabecera, las aguas tienen un pH casi neutro (entre 6 y 7), una CE baja ( $500-1200 \mu\text{S cm}^{-1}$ ), un Eh ligeramente reductor y tiene una composición sulfatada cálcica. Las concentraciones de EPTs son muy bajas. Cuando el agua entra en contacto con los residuos mineros, se observa que el pH cae a valores ácidos (entre 3-4), y la CE se incrementa, alcanzando máximos de  $18.300 \mu\text{S cm}^{-1}$  en zonas estancadas. Estas aguas presentan condiciones fuertemente oxidantes y una alta mineralización. La composición iónica varía entre sulfatada cálcica y sulfatada magnésica, siendo la primera la más dominante. Los EPTs disueltos varían según el pH y las condiciones redox del agua. El Fe alcanza los niveles más altos en la zona cercana a los residuos ( $22,18 \text{ mg L}^{-1}$ ). Sin embargo, conforme el pH sube por encima de 5, el Fe precipita en forma de hidroxilos, por lo que la concentración de Fe disuelto en algunos puntos se encuentra en valores muy bajos o incluso por debajo del límite de detección. En el caso del Zn, el punto con concentraciones más altas es el más cercano a la escombrera principal ( $1937 \text{ mg L}^{-1}$ ). Aguas abajo disminuye de forma gradual, aunque sigue teniendo altas concentraciones. En el cauce secundario también se midió una concentración elevada ( $712 \text{ mg L}^{-1}$ ) debido a la aportación desde otros residuos. El Cd tiene un patrón similar al del Zn, aunque en concentraciones más bajas (máximo de  $10,36 \text{ mg L}^{-1}$ ). El Pb solo se detecta en algún punto aislado aguas debajo de los residuos durante el primer muestreo y en el cauce secundario. Finalmente, las concentraciones de As fueron muy bajas en todo el sistema, pero en el primer muestreo se detectó un valor de  $1,88 \mu\text{g L}^{-1}$  en la escorrentía proveniente de San Quintín Este, que puede deberse a alguna fuente puntual de As. En el cauce principal, el As disuelto fue prácticamente indetectable en la mayoría de las muestras iniciales, salvo un máximo de  $1,38 \mu\text{g L}^{-1}$  en la zona más cercana a los residuos seguido de una rápida disminución aguas abajo. La baja movilidad se explica porque tiende a ser adsorbido por los mismos Oxihidroxidos de Fe o a co-precipitar con ellos.

Además de las variaciones a lo largo del cauce, los resultados evidencian una notable evolución temporal en la calidad del agua superficial entre las tres campañas de muestreo (diciembre 2023, mayo de 2024 y octubre de 2024).

Entre el primer y segundo muestreo ya se observan mejoras incipientes en algunos parámetros, aunque con ciertas anomalías. En el primer muestreo se observaron sus peores propiedades: pH medio de 5,3 (mínimos de 3,1 en las zonas más cercanas a los residuos) y CE muy elevadas ( $\sim 2427 \mu\text{S cm}^{-1}$  de media, con picos de hasta  $5700 \mu\text{S cm}^{-1}$ ). También se registraron concentraciones muy elevadas de EPTs solubles y sulfato, con valores de Zn

soluble superiores a  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  y de sulfato por encima de  $2000 \text{ mg L}^{-1}$ . Estos datos confirman que en el primer muestreo el DAM estaba plenamente activo.

En el segundo muestro, tras el inicio de las medidas de restauración, se observó una leve mejoría en la calidad del agua. El pH promedio subió a 5,6 y el mínimo fue mayor (4,1), indicando una menor acidez. Algunas muestras incluso mostraron un pH neutro. La CE en la mayoría de los puntos del cauce principal osciló entre  $1000\text{-}3000 \mu\text{S cm}^{-1}$ , cuyos valores son inferiores a los de la campaña anterior. El máximo absoluto fue de  $18300 \mu\text{S cm}^{-1}$  (registrado en la charca con sales), considerándose una anomalía. En cuanto a los de aniones y cationes, las concentraciones de sulfatos tuvieron una disminución de en torno al 50%, lo cual puede ser debido a las primeras actuaciones de remediación. Los análisis en diagrama de Piper de este segundo muestreo seguían mostrando un predominio de aguas sulfatadas cálcicas, pero con menor mineralización relativa que en el muestreo anterior.

Durante el segundo muestreo se observaron mejoras generales en la concentración de EPTs, aunque con algunas excepciones. El Zn soluble disminuyó notablemente en el cauce principal pasando de picos de alrededor de  $2000 \text{ mg L}^{-1}$  a valores entre 40 y  $600 \text{ mg L}^{-1}$ . El As disuelto también mostró una clara reducción, con casi todas las muestras por debajo de  $0,01 \text{ mg L}^{-1}$ . El Fe disuelto apareció en pequeñas cantidades en nuevos puntos, posiblemente por obras de restauración, pero sin superar los  $0,8 \text{ mg L}^{-1}$ . Por último, se registraron aumentos puntuales de Pb soluble, alcanzándose los valores más altos de todo el estudio, y de Cd soluble, con el valor máximo localizado en el cauce secundario. Esto probablemente es debido a la removilización de los residuos durante las obras, como en el caso de Fe.

Finalmente, en el último muestreo, realizado tras finalizar las principales acciones de restauración, se alcanzaron las mejores condiciones de calidad del agua superficial estudiada. El pH medio subió a 6,9, con valores mínimos de 5,9 y máximos de hasta 7,5, indicando aguas principalmente neutras. Este aumento del pH respecto a los muestreos anteriores puede indicar que el aporte del enmendante calcáreo y el aislamiento de los residuos fueron efectivos. La CE también disminuyó notablemente (entre 500 y  $1300 \mu\text{S cm}^{-1}$ ). La composición iónica de las muestras seguía siendo, en prácticamente todas las muestras, sulfatadas cálcicas, pero las concentraciones absolutas de sulfato disminuyeron a niveles mucho menores que en muestreos previos (ninguna muestra superó los  $500 \text{ mg L}^{-1}$  de sulfato, cuando en el primer muestreo excedían los  $2000 \text{ mg L}^{-1}$ ). Destaca la muestra perteneciente a una charca en una zona restaurada, que sufrió un cambio de facies a bicarbonatada cálcica, típica de aguas dulces no contaminadas. Esta muestra presentaba la mineralización más baja.

En este último muestreo, los EPTs solubles mostraron reducciones notables. El Zn, antes el contaminante más persistente, bajó a unos valores máximos de 30-40 mg L<sup>-1</sup> (unos valores elevados, pero casi dos órdenes de magnitud más bajos a las del muestreo anterior). En muchos tramos estuvo por debajo de 10 mg L<sup>-1</sup>, e incluso casi se acercó a niveles de pocos cientos de µg L<sup>-1</sup> en los tramos mejorados, sugiriendo que gran parte del Zn fue retenido o diluido. El Fe prácticamente desapareció (<0,1 mg L<sup>-1</sup>) durante este muestreo, demostrando que con un pH neutro el Fe precipita y deja de ser móvil. El Cd no superó los 0,3 mg L<sup>-1</sup>. El Pb, que notó un aumento en el segundo muestreo, se redujo a niveles más moderados (máximo de 0,8 mg L<sup>-1</sup> en el cauce principal y menos de 0,5 mg L<sup>-1</sup> en el resto de las muestras). Aunque el Pb en este muestreo sigue siendo mayor que en el primero (donde en la mayoría de las muestras no se detectaba), la tendencia apunta a que se irá reduciendo la concentración a medida que el sistema se estabilice. Finalmente, el As se mantuvo en trazas (<0,05 µg L<sup>-1</sup>) a lo largo de toda la red de drenaje. En conjunto, las concentraciones de EPTs se redujeron entre un 95% y 99% respecto al primer muestreo.

Añadir una fuente de alcalinidad para aumentar el pH es uno de los métodos más comunes para tratar el DAM. Este método tiene como beneficio: disminuir la acidez y añadir alcalinidad, aumentar el pH, eliminar los EPTs y disminuir el sulfato mediante la adición de calcio (Akcil & Koldas, 2005). Teniendo esto en consideración, se puede decir que la remediación geoquímica llevada a cabo en San Quintín ha superado estos objetivos.

El diseño de un relieve geomorfológico, mediante el método GeoFluv, y la creación de una nueva red de drenaje, con lechos de bentonita y recubrimiento de caliza, eliminó gran parte de la generación de DAM y favoreció un pH neutro en el cauce. La aplicación del enmendante calcáreo y la formación de un tecnosuelo sobre los antiguos residuos permitieron neutralizar la acidez e inmovilizar los EPTs dentro del suelo. Como se vio en la restauración de Lousal, la adicción de material calcáreo favorece la precipitación de metales y la mejora de pH en cauces contaminados (Sánchez Donoso et al., 2023). Con el crecimiento de vegetación sobre el tecnosuelo se ha incrementado la retención de sedimentos y se ha reducido la erosión, disminuyendo la dispersión física de contaminantes. Todo esto se tradujo en aguas superficiales con valores de pH prácticamente neutros, bajo contenido en sales solubles y con concentraciones de EPTs reducidas o incluso por debajo del límite de detección de la técnica. En conjunto, estas medidas han logrado aislar los materiales contaminantes y neutralizar la acidez, siguiendo un modelo de restauración pasiva, autosostenible y de bajo mantenimiento.

## 7. CONCLUSIONES

El presente Trabajo Fin de Máster ha permitido analizar la evolución de la calidad de las aguas superficiales asociadas a la mina de sulfuros metálicos de San Quintín Oeste. A través del estudio de parámetros fisicoquímicos, hidroquímicos y concentraciones de EPTs, y mediante la realización de tres campañas de muestreo (fase inicial, intermedia y final), se han alcanzado las siguientes conclusiones:

- La red de drenaje previa a la restauración se encontraba gravemente afectada por DAM, caracterizado por un pH ácido (mínimo 3,1), elevada CE (máximo de 5700  $\mu\text{S cm}^{-1}$ ), altas concentraciones de sulfatos (más de 2000  $\text{mg L}^{-1}$ ) y EPTs (Cd: 10.36  $\text{mg L}^{-1}$ ; Fe: 22  $\text{mg L}^{-1}$ ; Pb: 1,3  $\text{mg L}^{-1}$ ; Zn: 1937  $\text{mg L}^{-1}$ ). Estos valores se encontraban en las zonas más cercanas a los residuos mineros expuestos y se atenuaban aguas abajo.
- Ha habido una mejoría progresiva de la calidad del agua a lo largo de las campañas de muestreo. Se ha observado una evolución positiva en la mayoría de los parámetros estudiados. El pH medio ha pasado de 5,3 a 6,9, la CE ha disminuido a valores por debajo de 1000  $\mu\text{S cm}^{-1}$  en la mayoría de los puntos; y la carga metálica disuelta ha experimentado una disminución superior al 90%. En el último muestreo, los niveles de Fe, Cd y As son prácticamente indetectables, mientras que el Zn y el Pb han reducido su concentración a niveles muy por debajo de los observados en las condiciones previas a la restauración.
- Las labores de restauración, combinando el diseño geomorfológico y el tratamiento geoquímico, han demostrado su eficacia. Se ha logrado aislar los materiales contaminantes, detener la generación de acidez, generar mayor alcalinidad y reducir el potencial redox; lo que corrobora el cambio geoquímico del sistema hacia condiciones estables, neutras y favorables para la inmovilización de EPTs.
- Los resultados obtenidos en esta restauración han mejorado a los observados en proyectos como los del proyecto LIFE Ribermine en Peñalén y Lousal, destacando el éxito del diseño geomorfológico (GeoFLuv), la neutralización con enmendante calcáreo y la estabilización del DAM.
- Teniendo en cuenta la evolución del comportamiento geoquímico durante las campañas de muestreo se prevé que el sistema restaurado mantendrá un pH neutro, bajos niveles de EPTs disueltos y escasa generación de DAM en un futuro, sin necesidad de intervenciones adicionales.
- Se propone una monitorización de las aguas superficiales a largo plazo, con el fin de evaluar la evolución de la calidad de las aguas superficiales que, en el periodo de finalización de la restauración, aún son sulfatadas, así como realizar el seguimiento

de la evolución de algunos EPTs que se mantenían en bajas concentraciones en las aguas ácidas y oxidantes pero que, con el cambio de condiciones, podrían mobilizarse.

## 8. BIBLIOGRAFÍA

- Akcil, A., Koldas, S. (2005). Acid Mine Drainage (AMD): causes, treatment and case studies. *Journal of Cleaner Production*, 14 (12-13), 1139-1145. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2004.09.006>
- Chaparro, L.T. (2015) Drenajes Ácidos de mina. Formación y manejo. *Revista ESAICA*, Vol.1 n°1, pp. 53-57.
- Ferri-Moreno, I., Barquero-Peralbo, J. I., Andreu-Sánchez, O., Higuera, P., Roca-Pérez, L., García-Lorenzo, M. L., Esbrí, J. M. (2023). Categorization of Mining Materials for Restoration Projects by Means of Pollution Indices and Bioassays. *Minerals*, 13(4), 492.
- García Lorenzo, M. L., Crespo Feo, E., Esbrí, J.M., Higuera, P., Grau, P., Crespo, I., Sánchez Donoso, R. (2019). Assessment of Potentially Toxic Elements in Technosols by Tailings Derived from Pb-Zn-Ag. Mining Activities at San Quintín (Ciudad Real, Spain): Some Insights into the Importance of Integral Studies to Evaluate Metal Contamination Pollution Hazards. *Minerals*, 9, 346.
- Gómez, A., Rodríguez, P., Torres, R. (2021). Remediación química de suelos contaminados por metales pesados en sitios mineros abandonados. *Journal of Environmental Science*, 29(4), 456-470.
- Grande Gil, J. A. (2016). Drenaje ácido de mina en la Faja Pirítica Ibérica: técnicas de estudio e inventario de explotaciones (Vol. 15). Servicio de Publicaciones de la Universidad de Uelva.
- López Morell, M. A. (2003). Peñarroya: un modelo expansivo de corporación minero-industrial, 1881-1936. *Revista de Historia Industrial*, 23, 95-136.
- Martín Crespo, T., Gómez Ortiz, D., Martín Velázquez, S., Esbrí, J. M., de Ignacio San José, C., Sánchez García, M. J., Montoya Montes, I., Martín González, F. (2015). Abandoned mine tailings in cultural itineraries: Don Quixote Route (Spain). *Engineering Geology*, 197, 82-93.
- Martín Duque, JF, Tejedor Palomino, M, Hancock, G, Martín Moreno, C, Sánchez Donoso, R y de la Villa Albares, J 2022, 'Geomorphic landform design, landscape evolution modelling and geochemical stabilisation for mine closure at the LIFE RIBERMINE project, Spain and Portugal', in AB Fourie, M Tibbett & G Boggs (eds), *Mine Closure 2022: Proceedings of the 15th International Conference on Mine Closure*, Australian Centre for Geomechanics, Perth, pp. 65-78, [https://doi.org/10.36487/ACG\\_repo/2215\\_01](https://doi.org/10.36487/ACG_repo/2215_01)
- Martínez, J., Pérez, L., Sánchez, M. (2020). Efectividad de las técnicas de restauración geomorfológica en la recuperación de ecosistemas degradados. *Revista de Restauración Ambiental*, 15(3), 123-135.
- Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico. (s.f.). *Minería y explosivos*. Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico.
- Oyarzun, R., Fernández Barrenechea, J., Esbrí, J. M., Higuera, P., Lillo, J., Martínez Coronado, A., López García, J. A., López Andrés, S., (2010). *Geoquímica Ambiental en San Quintín*. Proyecto de Innovación, 123. Universidad Complutense de Madrid.
- Palero, F.J. (1991). Evolución geotectónica y yacimientos minerales de la región del Valle de Alcuía, (Sector Meridional de la Zona Centroibérica). PhD tesis Universidad de Salamanca, España, 827.
- Palero, F. J., Both, R. A., Arribas, A., Boyce, A. J., Mangas, J., Martín-Izard, A. (2003). Geology and metallogenic evolution of the polymetallic deposits of the Alcuía Valley mineral field, Eastern Sierra Morena, Spain. *Economic Geology*, 98(3), 577-605.
- Palero-Fernández, F. J., Martín-Izard, A. (2005). Trace element contents in galena and sphalerite from ore deposits of the Alcuía Valley mineral field (Eastern Sierra Morena, Spain). *Journal of Geochemical Exploration*, 86(1), 1-25.

Quintanar, A., Martín Blanco, C. J. y Carrasco, M. A. (2009). El paisaje vegetal del Campo de Calatrava. *Historia Natural de Puertollano y el Campo de Calatrava*, 35.

Sánchez Donoso, R., Martins, M., Tejedor Palomino, M., Esbrí Víctor, J. M., Lillo Ramos, F. J., Pereira, A. M., Pinto, A.M., Relvas, J.M., y Martín Duque, J. F. (2023). Geomorphic-based mine rehabilitation coupled with AMD chemical stabilisation in sulphide-rich ore deposits and soils: insights from a pioneering intervention at the Lousal mine, Iberian pyrite Belt. *International Journal of Mining, Reclamation and Environment*, 38(1), 79–97. DOI: 10.1080/17480930.2023.2247698