



**Facultad de Ciencias Geológicas**  
**Universidad Complutense de Madrid**

**MÁSTER UNIVERSITARIO EN GEOLOGÍA  
AMBIENTAL**

**Curso 2024-2025**

**Evaluación ecotoxicológica de residuos mineros y  
suelos afectados por elementos potencialmente  
tóxicos procedentes de actividades mineras**

**Ecotoxicological assessment of mining waste and  
soils affected by potentially toxic elements from  
mining activities**

**NURIA VALVERDE VALLE**

**TUTOR/ES DEL TRABAJO:**

**MARI LUZ GARCÍA LORENZO Y JOSÉ MARÍA ESBRI VICTOR**



**Facultad de Ciencias Geológicas Universidad  
Complutense de Madrid**

**MÁSTER UNIVERSITARIO EN GEOLOGÍA  
AMBIENTAL**

Curso 2024-2025

Evaluación ecotoxicológica de residuos mineros y  
suelos afectados por elementos potencialmente tóxicos  
procedentes de actividades mineras

Ecotoxicological assessment of mining waste and soils  
affected by potentially toxic elements from mining  
activities

NURIA VALVERDE VALLE

TUTORES DEL TRABAJO:

Mari Luz GARCÍA LORENZO

José María ESBRÍ VÍCTOR

Fdo.:

Fdo.:



## Facultad de Ciencias Geológicas

### Universidad Complutense de Madrid

#### DECLARACIÓN DE NO PLAGIO

NURIA VALVERDE VALLE con NIF 71683056Z, estudiante de Máster Universitario en Geología Ambiental en la Facultad de Ciencias Geológicas de la Universidad Complutense de Madrid en el curso 20 -20 , como autor/a del trabajo de fin de máster titulado “Evaluación ecotoxicológica de residuos mineros y suelos afectados por elementos potencialmente tóxicos procedentes de actividades mineras” y presentado para la obtención del título correspondiente, cuyo/s tutor/es es/son: Mari Luz García Lorenzo y José María Esbrí Victor.

**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 29 de julio de 2025

Fdo.:

Firma manuscrita de Nuria Valverde Valle.

## **AGRADECIMIENTOS**

En primer lugar, me gustaría agradecer a mis tutores Mari Luz García Lorenzo y Jose María Esbrí Víctor por orientarme, aconsejarme y acompañarme a lo largo de todo este proceso. Vuestro compromiso y dedicación han sido fundamentales para sacar adelante este trabajo. Siempre tuve claro que este era el camino que quería seguir y gracias a vosotros he tenido la oportunidad de adentrarme un poco más en este mundo de la geoquímica ambiental.

A mis padres, gracias por estar siempre a mi lado, por confiar en mí incluso cuando ni yo lo hago, por permitirme conseguir mis metas, por ser mi apoyo incondicional siempre.

A todos aquellos amigos que han estado a mi lado, que me han aguantado, comprendido, animado y acompañado, y que nunca dejaron de recordarme que podía lograrlo.

A ti, abuelo, gracias por creer siempre en mí, por quererme como solo tú lo hacías. Sé que me acompañas en cada paso que doy.

## ÍNDICE

<b>1. INTRODUCCIÓN</b> .....	1
<b>2. OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO</b> .....	5
<b>3. ZONA DE ESTUDIO</b> .....	6
<b>3.1. Contexto geológico</b> .....	7
<b>3. 2. Clima, vegetación y suelos</b> .....	8
<b>4. MATERIALES Y METODOLOGÍA</b> .....	11
<b>4.1. Diseño y realización del muestreo</b> .....	11
<b>4.2. Metodología analítica</b> .....	12
<b>4.2.1. Determinaciones analíticas generales</b> .....	12
<b>4.2.2. Determinación del contenido total en EPTs</b> .....	12
<b>4.2.3. Caracterización mineralógica mediante difracción de rayos X (DRX)</b> .....	13
<b>4.2.4. Contenido en materia orgánica</b> .....	13
<b>4.2.5. Movilidad natural de EPTs</b> .....	14
<b>4.2.6. Bioensayos de ecotoxicidad</b> .....	14
<b>4.2.6.1. Grado de toxicidad de los bioensayos</b> .....	17
<b>4.2.7. Análisis estadístico</b> .....	17
<b>5. RESULTADOS</b> .....	18
<b>5.1. Resultados analíticos generales</b> .....	18
<b>5.2. Contenido total en EPTs</b> .....	19
<b>5.3. Composición mineralógica de las muestras</b> .....	22
<b>5.4. Contenido en materia orgánica</b> .....	24
<b>5.5. Contenido soluble en EPTs</b> .....	25
<b>5.6. Bioensayos de ecotoxicidad</b> .....	27
<b>5.6.1. Grado de toxicidad de los bioensayos</b> .....	33
<b>5.7. Resultados del análisis estadístico</b> .....	35
<b>6. DISCUSIÓN</b> .....	41
<b>7. CONCLUSIONES</b> .....	47
<b>8. REFERENCIAS</b> .....	48

## RESUMEN

Como consecuencia del abandono de la actividad minera en la mina de San Quintín (Ciudad Real) y San Francisco Javier (Murcia), se han vertido al medio grandes cantidades de residuos mineros que contienen elementos potencialmente tóxicos (EPTs). En este estudio se evalúa el riesgo que suponen estos elementos como el peligro ecotoxicológico en diferentes especies vegetales como *S. alba*, *L. sativum*, *S. saccharatum* y organismos acuáticos como *H. incongruens*.

Para llevar a cabo este estudio, se han recogido un total de 26 muestras de suelos y residuos mineros, procedentes de balsas, escombreras, suelos contaminados y suelos de referencia en ambas zonas de estudio con el fin de determinar su rango de toxicidad. En estas muestras se determinaron diversos parámetros, incluyendo el pH, la conductividad eléctrica (CE), la concentración total y soluble de elementos potencialmente tóxicos (EPTs), la caracterización mineralógica, el contenido de materia orgánica (MO), y se realizaron ensayos de ecotoxicidad. Finalmente, se aplicó un análisis estadístico multivariante que permitió evaluar las correlaciones entre variables, facilitando así una interpretación más precisa de la movilidad y toxicidad de los EPTs en ambas áreas mineras.

Los resultados obtenidos muestran que las muestras presentan pH ácidos o muy ácidos y elevadas conductividades. Respecto al contenido de EPTs muestran alta variabilidad entre zonas y tipos de muestra, con concentraciones significativamente mayores en la mina de San Francisco Javier, especialmente de Fe, Mn y Zn. Los EPTs solubles también presentan valores más altos en esta zona, destacando el Zn y el As como los más abundantes. Por otro lado, las muestras mostraron una composición mineral similar, compuesta principalmente por cuarzo, filosilicatos, feldespatos, plagioclasa, yeso y, en menor medida, óxidos de hierro como hematites; sulfatos y/o hidroxisulfatos como jarosita. En general los valores de materia orgánica fueron bajos.

Los bioensayos en *S. alba*, *L. sativum*, *S. saccharatum* y *H. incongruens* mostraron alta toxicidad en los suelos, especialmente en las muestras de balsa y escombreras. San Francisco Javier presentó mayor mortalidad y toxicidad que San Quintín, debido a procesos de drenaje ácido de mina (DAM) más intensos y mayor presencia de minerales secundarios, lo que aumenta la movilidad de EPTs. En San Quintín, la baja movilidad de metales y metaloides limita el efecto sobre la cadena trófica, mientras que, en San Francisco Javier, la mayor movilidad de metales genera impactos tanto en productores primarios como herbívoros.

## 1. INTRODUCCIÓN

La minería metálica histórica ha sido considerada como un foco de contaminación porque en los procesos de esta actividad se utilizan, producen y vierten grandes cantidades de elementos EPTs como metales pesados y metaloides, en los que se destacan el As, Cd, Hg y Pb entre otros (Rahman and Singh, 2019).

Para evaluar la concentración de los elementos potencialmente tóxicos (EPTs) en los distintos compartimentos medioambientales, es fundamental distinguir entre la concentración total y la concentración movilizable. La primera hace referencia a la cantidad total del elemento presente en la muestra, mientras que la segunda representa la fracción que puede liberarse al medio y, por tanto, resulta más peligrosa, ya que participa activamente en el ciclo biogeoquímico global (Lumbreras Pérez, 2019). La movilización de los EPTs desde la fase sólida puede verse favorecida por alteraciones en las condiciones ambientales, como variaciones del pH, del potencial redox o la presencia de ligandos orgánicos (Lumbreras Pérez, 2019).

La movilidad de los EPTs en general es baja y suele acumularse en los primeros centímetros de suelo. La disponibilidad de un elemento en el suelo depende de cambios en los parámetros fisicoquímicos que pueden condicionar la liberación de estos elementos al medio. Los principales factores que intervienen en la movilidad de los EPTs son el pH, la textura, la materia orgánica, las condiciones redox, la presencia de carbonatos, salinidad y los oxihidróxidos de Fe y Mn (Galán Huertos and Romero Baena, 2008).

La acidez del suelo influye significativamente en la movilidad de los EPTs. A pH bajos, la capacidad de adsorción de los suelos disminuye, lo que aumenta la disponibilidad de la mayoría de los EPTs, salvo algunos como As, Mo, Se y Cr, que son más móviles en condiciones alcalinas (Alloway, 1995; Galán Huertos and Romero Baena, 2008; González-Ciudad, 2014).

La textura del suelo también condiciona la retención de EPTs. Los suelos de textura gruesa tienen menos capacidad de adsorción debido a su reducida superficie específica y la presencia de minerales inertes como el cuarzo. En contraste, los suelos finos, ricos en arcillas, ofrecen una mayor capacidad de adsorción (Galán Huertos and Romero Baena, 2008; Madrid et al., 2008; González-Ciudad, 2014).

Por otro lado, la MO contribuye a la disponibilidad de EPTs al formar complejos organometálicos solubles, facilitando su absorción por organismos del suelo. No obstante, también puede inmovilizar ciertos metales como Cu, Pb o Zn mediante la formación de compuestos estables (Galán Huertos and Romero Baena, 2008).

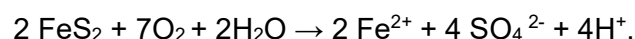
El estado de oxidación del suelo modifica el comportamiento de los EPTs. En ambientes oxidantes, la oxidación de sulfuros genera acidez y favorece la movilidad de los metales. En condiciones reductoras, la disolución de oxihidróxidos libera EPTs previamente fijados (González-Ciudad, 2014).

El incremento de la salinidad puede aumentar la movilidad de EPTs como Pb, Zn, Cu y Hg. Además, los óxidos e hidróxidos de Fe y Mn, por su tamaño reducido y baja cristalinidad, actúan como importantes agentes adsorbentes, especialmente de metales divalentes como Cu y Pb (Galán Huertos and Romero Baena, 2008).

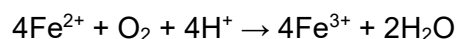
Las aguas ácidas de mina (DAM) representan un problema ambiental crítico asociado a la alteración de residuos mineros, caracterizándose por pH entre 2 y 4 y altas concentraciones de EPTs disueltos, sólidos en suspensión y sulfatos, lo que genera un entorno tóxico para la vida acuática (Pamo et al., 2002). La oxidación de la pirita es identificada como el principal mecanismo responsable de la formación de estas aguas, proceso intensificado por la exposición al aire en contextos mineros, debido al acceso por labores extractivas y la porosidad de los residuos (Nordstrom and Alpers, 1999). Además, factores como el volumen, la concentración, la granulometría y la distribución espacial de la pirita influyen directamente en la generación de acidez (Pamo et al., 2002).

El DAM se produce según las siguientes reacciones químicas y biológicas:

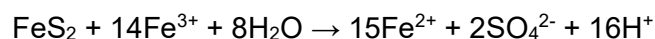
1. Oxidación del sulfuro en presencia de  $O_2$  y  $H_2O$  formando compuestos disueltos que incrementan la acidez del agua:



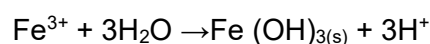
2. Oxidación del  $Fe^{2+}$ , siendo la reacción acelerada por bacterias catalizadoras:



- A valores de  $pH \leq 3,5$  el  $Fe^{3+}$  permanece soluble y puede entrar en contacto con la pirita y oxidarla, a la vez que el  $Fe^{3+}$  se reduce ( $Fe^{2+}$ ).
- El  $Fe^{3+}$  pasa a ser el principal oxidante de la pirita y esta reacción es mucho más rápida que (1) si el  $pH \sim 3$  y en presencia de bacterias



3. Hidrólisis y precipitación de minerales y complejos férricos: formando ferrhidrita, schwertmannita o jarosita, en función del pH (tonos amarillos, anaranjados o rojizos característicos).



La hidrólisis y precipitación de hidróxidos de Fe genera gran acidez. Además de pirita, puede haber otros sulfuros: arsenopirita ( $FeAsS$ ), marcasita ( $FeS_2$ ) y calcopirita ( $CuFeS_2$ ).

En relación con estos drenajes ácidos existen informes (Díaz Álvarez, 2013; Arismendy Vidales, 2018) sobre la mortandad de peces y crustáceos de ríos, afecciones al ganado, y destrucción de cultivos y riberas; siempre asociado a una coloración ocre-amarillenta de los lechos de ríos y lagos afectados, y un incremento de la turbiedad de las aguas. La contaminación que producen los DAM ha sido profusamente descrita por numerosos investigadores (Nordstron and Alpers, 1999; Morin and Hutt, 2001; Mills, 1995)

La gestión de suelos contaminados en España está regulada por la Ley 7/2002 y el Real Decreto 9/2005, que establece las actividades potencialmente contaminantes, así como los criterios y estándares para su declaración. Este marco legal exige una evaluación del riesgo tanto para la salud humana como para los ecosistemas, utilizando para ellos análisis específicos y bioensayos ecotoxicológicos. Una herramienta fundamental en este proceso es el Nivel Genérico de Referencia (NGR), que define la concentración de una sustancia que no representa un riesgo significativo. Si los valores están por debajo del NGR y no se observa toxicidad, el suelo se considera no contaminado; en caso contrario, se requiere una valoración de riesgos más detallada.

El proceso de análisis de riesgos permite identificar y evaluar los peligros existentes o potenciales derivados de los contaminantes presentes en el entorno. Comienza con la caracterización del agente causando peligro, incluyendo el análisis del medio y la identificación de compuestos peligrosos y elementos vulnerables. Posteriormente, se realiza un análisis de exposición, evaluando la migración, transformación y concentración de los contaminantes, así como las vías y receptores de exposición. Al mismo tiempo, se desarrolla un análisis toxicológico mediante la recopilación de datos toxicológicos y la aplicación de bioensayos (Núñez Asensio, 2022).

Los bioensayos ecotoxicológicos constituyen una herramienta fundamental en la evaluación de riesgos, ya que permiten analizar y predecir los efectos adversos que pueden causar sustancias tóxicas, ya sean químicas o físicas. presentes en el medio ambiente. Estos ensayos se aplican sobre organismos vivos que forman parte clave de los ecosistemas, como plantas, microorganismos, animales e incluso el ser humano. En esencia, su objetivo es identificar y valorar los riesgos ambientales, ecológicos y sanitarios derivados de la exposición a contaminantes potencialmente tóxicos (Calvo et al., 2012). Se trata de una técnica rápida, sensible, económica y reproducible, que permite estimar la biodisponibilidad, bioacumulación e incluso biomagnificación de los contaminantes. Los resultados obtenidos orientan tanto la clasificación del suelo como las decisiones sobre su gestión remediación y monitorización ambiental (Núñez Asensio, 2022).

El uso de procedimientos estandarizados permite maximizar la comparabilidad, reproducibilidad y la confianza en los datos obtenidos. Dependiendo de los resultados preliminares, las pruebas de toxicidad de laboratorio pueden variar desde simples pruebas de corto plazo hasta pruebas más complejas de largo plazo. Sin embargo, todos siguen un esquema de diseño experimental básico en el que los organismos se exponen a un contaminante durante un período de tiempo determinado, produciendo un efecto que se considera una variable de respuesta o criterio de valoración (Ortea Fariñas, 2025).

A la hora de evaluar la ecotoxicidad es aconsejable incluir organismos de diferentes niveles tróficos, y además tanto biota acuática como terrestre, para minimizar las incertidumbres en la evaluación de la calidad de los suelos y porque, de esta manera, se obtiene una información más detallada de la toxicidad potencial de los mismos. Se utilizan especies como *Sorgum Saccharatum* o *Lepidium sativum* (Ortea Fariñas, 2025), una planta herbácea sensible a la contaminación por EPTs como Pb, Cd, Hg y Zn, además de a la contaminación por compuestos orgánicos como pesticidas, herbicidas e hidrocarburos (Alvarenga et al., 2007). Estos factores pueden llegar a afectar negativamente el crecimiento de las plantas, pudiendo inhibir la germinación de las semillas. Este organismo, además, responde a la presencia de agua contaminada, ya que puede absorber contaminantes presentes, afectando así a su crecimiento y salud. La especie *Sinapis alba*, por otro lado, es una planta que funciona como indicador en estudios de toxicidad del suelo y como biomarcador de estrés ambiental en estudios de campo para evaluar la calidad del suelo debido a su sensibilidad a diversos contaminantes presentes en el suelo, incluidos metales pesados como el Pb, Cd y Zn, así como a compuestos orgánicos como pesticidas, herbicidas e hidrocarburos. (Pukalchik et al., 2019).

También se utilizan especies como la *Daphnia magna* (Burgos Rebolledo, 2017), microcrustáceos comúnmente conocidos como pulgas de agua, sin embargo, también se pueden utilizar otras especies como *Heterocypris incongruens*. Los crustáceos ostrácodos desempeñan un papel ecológico relevante dentro de la meiofauna, es decir, organismos cuyo tamaño es intermedio entre la microfauna y la macrofauna, y que habitan en los sedimentos de aguas dulces. En particular, *Heterocypris incongruens* es una especie de amplia distribución geográfica, con presencia en diversos hábitats bentónicos de agua dulce en todos los continentes (Microbiotests.com, s.f.) (Núñez Asensio, 2022). Éstos funcionan como indicadores de toxicidad del suelo y como biomarcadores en estudios de campo.

## 2. OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO

El objetivo principal de este trabajo es evaluar el riesgo a los ecosistemas asociado a los EPTs presentes en suelos y residuos derivados de las actividades mineras en las minas de San Quintín (Ciudad Real) y San Francisco Javier (Murcia).

Para alcanzar este objetivo principal, se plantean los siguientes objetivos específicos: realizar una caracterización completa de las muestras, incluyendo parámetros fisicoquímicos como pH, conductividad eléctrica y materia orgánica; analizar la presencia y concentración de EPTs totales y biodisponibles en ambas zonas; llevar a cabo una caracterización mineralógica; y realizar ensayos de ecotoxicidad en distintas especies de organismos productores y herbívoros. En plan de trabajo que se ha llevado a cabo se recoge en la Figura 1.

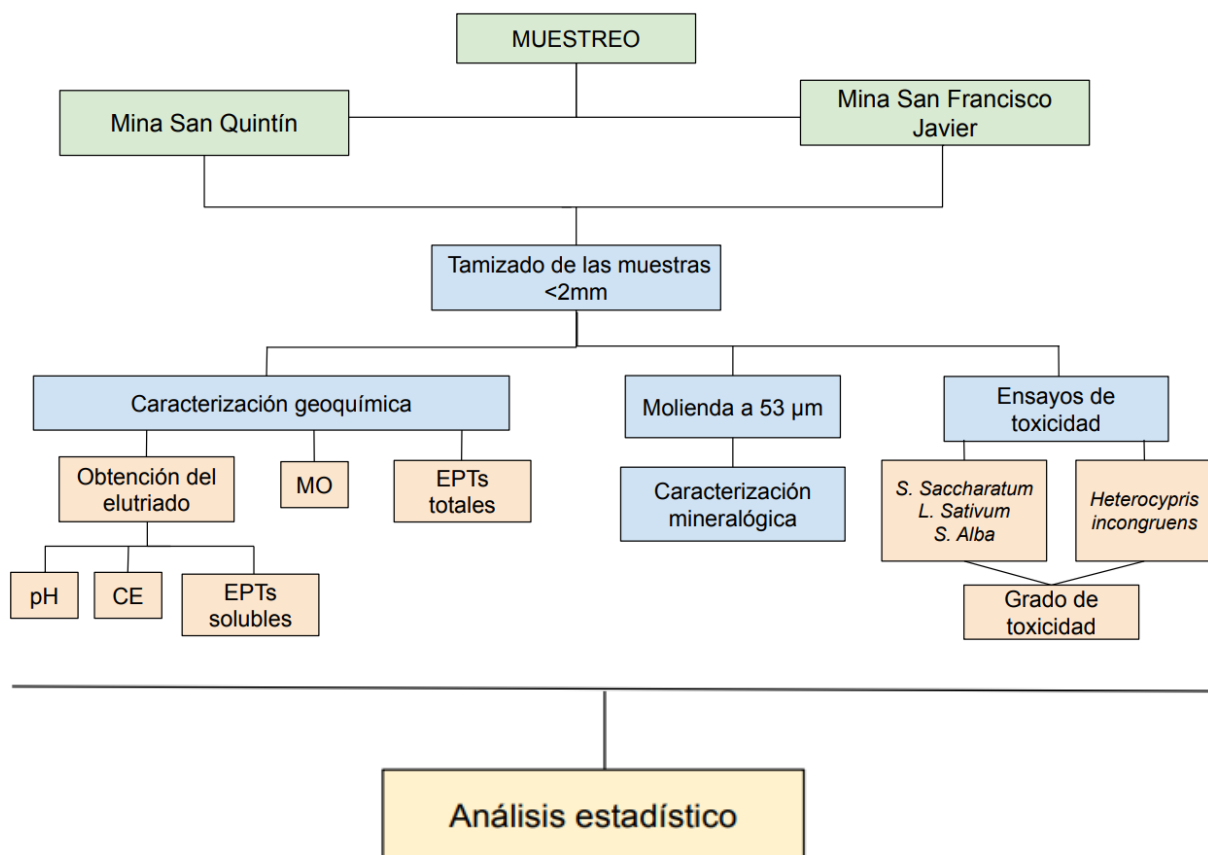


Figura 1. Plan de trabajo del estudio.

### 3. ZONA DE ESTUDIO

Este trabajo se ha llevado a cabo en dos complejos mineros, San Quintín (Ciudad Real) y San Francisco Javier (Murcia). El de San Quintín (Figura 2) se encuentra en la Meseta Sur de la Península Ibérica, al sudoeste de la provincia de Ciudad Real (Castilla-La Mancha, España), entre los términos municipales de Cabezarados (al norte) y Villamayor de Calatrava (al este). Concretamente, queda situado en el cruce de carreteras Villamayor-Cabezarados (CR-4113) y Almadén-Puertollano (CM-4110), el cual divide el complejo en dos zonas mineras denominadas San Quintín Este y San Quintín Oeste (Martín-Crespo et al., 2009).

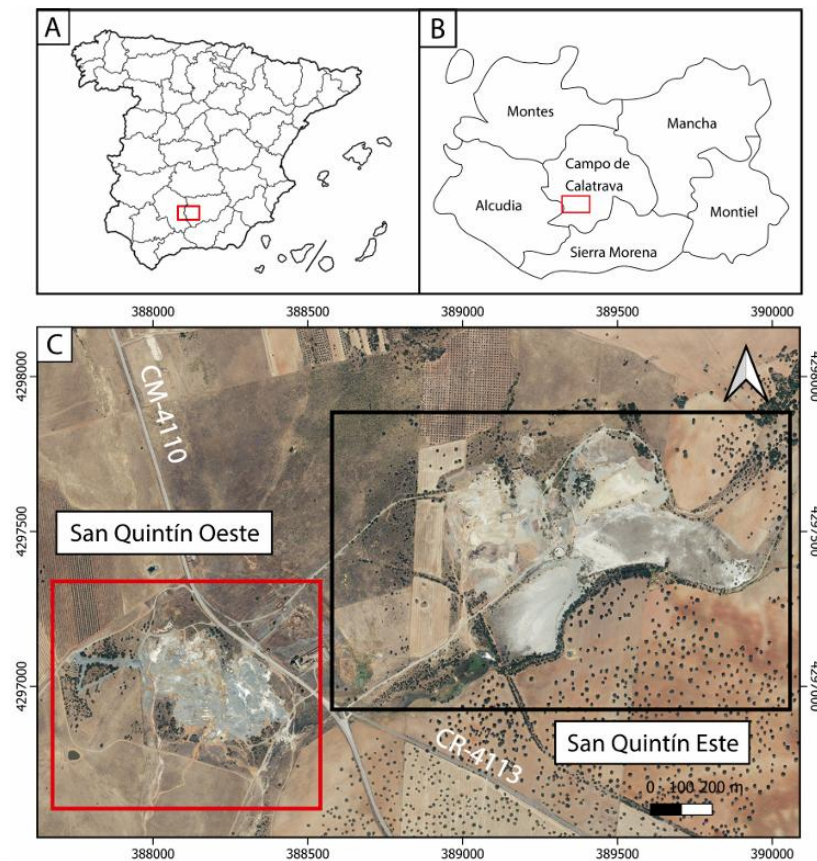


Figura 2. Localización de la mina de San Quintín (Ciudad Real).

Por otro lado, el distrito minero de Cartagena-La Unión se encuentra al SE de España ocupando un área rectangular de unos 50 km<sup>2</sup> aproximadamente en dirección NE-SO. Dicha área posee la mayor acumulación de depósitos minerales de Pb-Zn de la Cordillera Bética, siendo una de las principales de la Península Ibérica (Manteca Martínez, 2005). La mina San Francisco Javier (Figura 3) pertenece a este distrito minero, concretamente se encuentra entre el cruce de la N-345 y la RM-320.

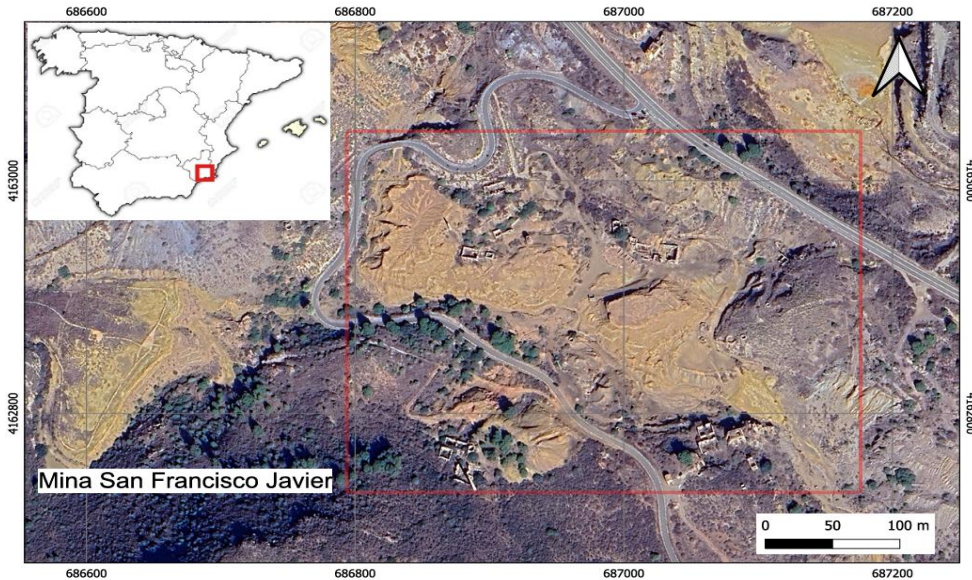


Figura 3. Localización de la mina de San Francisco Javier (Murcia).

### **3.1. Contexto geológico**

La mina de San Quintín se localiza al sudoeste del área volcánica de Campo de Calatrava, dentro del distrito minero del Valle de Alcudia, que abarca unos 2500 km<sup>2</sup> de extensión y se caracteriza por la presencia de depósitos filonianos de sulfuros de Pb-Zn (Palero Fernández and Martín Izard, 2005). Según Palero (1991) los yacimientos del Valle de Alcudia pueden dividirse en cinco tipos distintos (A-E) en función de su morfología, relación con la roca madre, contexto estructural, asociaciones minerales y datos geoquímicos. La mina de San Quintín corresponde con el tipo E, el más abundante del Valle de Alcudia, y se caracteriza por ser un yacimiento de filones de Pb, Pb-Zn y Pb-Ag con textura de brecha en fracturas extensionales NE-SO (siendo el caso de San Quintín), E-O y NO-SE relacionadas con una zona de cizalla sinistral y desarrolladas durante la fase de acortamiento (F2) de la orogenia varisca en rocas neoproterozoicas.

Geológicamente, la mina se sitúa en los materiales precámbricos del Complejo Esquisto Grauváquico del sinclinal de Fresnedillas-San Quintín, que presentan una mineralización filoniana compleja de origen hidrotermal, dentro de un sistema de fracturas ENE-OSO y E-O, anteriormente mencionadas (Amor-Herrera et al., 1987; Ortega-Girones et al., 1987). La paragénesis mineral de los filones está constituida por cuarzo, galena, pirita, marcasita y esfalerita (Palero, 1991).

Por otro lado, la Sierra de Cartagena, corresponde a la zona Bética s.s., o «dominio interno». Se caracteriza por estar constituida por una serie de mantos de cabalgamiento superpuestos, de edad Alpina, afectados por un metamorfismo decreciente. Este edificio de mantos, tras una importante fase de erosión, fue recubierto por una serie neógena transgresiva y

tardiorogénica. Tras el Neógeno, hay una importante fase de fracturación, seguida de fenómenos volcánicos y levantamiento de la Sierra, y posteriormente del desmantelamiento erosivo pre-actual (Manteca Martínez, 1992).

Según Ruiz Rubio (2024), en el contexto de la restauración ambiental del área minera de San Quintín (Ciudad Real), se ha llevado a cabo una evaluación geoquímica de los sedimentos. Desde el punto de vista hidrogeológico, los acuíferos en esta zona se relacionan principalmente con depósitos detríticos de origen aluvial, glaciares y piedemonte, caracterizados por una permeabilidad primaria y una porosidad intergranular (IGME, 2015). Asimismo, se identifican acuíferos asociados a materiales paleozoicos, como las cuarcitas fracturadas y fisuradas, que presentan permeabilidad secundaria derivada de la fracturación. Por último, los depósitos volcánicos del Campo de Calatrava, incluido el volcán próximo a Cabezardos, constituyen un tercer tipo de acuífero, con capacidad de almacenamiento suficiente para abastecer a la población local (IGME, 2015).

En relación con la mina de San Francisco Javier, el acuífero fracturado de la Sierra de Cartagena-La Unión presenta una elevada heterogeneidad. Está conformado por materiales metamórficos y detríticos, principalmente esquistos, cuarcitas, filitas y formaciones carbonatadas, los cuales han sido intensamente fracturados como resultado de la actividad tectónica y minera. Su espesor oscila entre los 400 y 800 metros. Los límites del acuífero no pueden determinarse con exactitud, ya que se prolonga hacia el sur bajo el mar Mediterráneo y constituye el sustrato de la cuenca del Campo de Cartagena por el norte. Según los datos piezométricos e hidroquímicos disponibles, este acuífero se encuentra compartimentado en cuatro bloques hidrogeológicos, delimitados por fallas pertenecientes al sistema estructural N-130. La dirección principal del flujo subterráneo es prácticamente paralela a estas fallas, favorecida tanto por la disposición estructural como por la presencia de antiguas galerías mineras que siguen esta misma orientación. Además, la infiltración del agua de lluvia en esta zona se ve intensificada por la alta fracturación del terreno, producto de la intervención antrópica derivada de la actividad extractiva (Robles Arenas, 2007)

### **3.2. Clima, vegetación y suelos**

El clima predominante en la mina de San Quintín es de tipo mediterráneo continentalizado. Este clima se caracteriza por tener variaciones estacionales con gran amplitud térmica y escasas precipitaciones a lo largo del año. En la mina de San Quintín los valores mínimos y máximos de temperatura media anual en los meses más fríos (enero y febrero) varía entre 2,64°C y 14,6°C respectivamente (AEMET, 2025). En contraste, en los meses más cálidos (julio y agosto), los valores mínimos y máximos de temperatura media anual es de 20,74°C y 37,26°C, respectivamente (AEMET, 2024). Las precipitaciones están concentradas durante

los meses de febrero-marzo y septiembre-octubre, con una precipitación acumulada anual de 476.6 l/m<sup>2</sup> (AEMET, 2024). Por otro lado, el clima predominante en San Francisco Javier es de tipo mediterráneo árido o semiárido, con veranos largos y calurosos mientras que los inviernos son cortos con pocas probabilidades de heladas, los valores mínimos y máximos de temperatura media anual en los meses más fríos (enero y febrero) varía entre 6,83°C y 16,63°C respectivamente (AEMET, 2025). En contraste, en los meses más cálidos (julio y agosto), los valores mínimos y máximos de temperatura media anual son de 18,61°C y 26,06°C, respectivamente (AEMET, 2024). Con una precipitación acumulada anual de 110 l/m<sup>2</sup> (AEMET, 2024).

La vegetación predominante en la mina de San Quintín debido al clima y a las características del suelo son la encina (*Quercus ilex*), el quejigo (*Quercus faginea subsp. broteroi*), retamas (*Retama sphaerocarpa*), jaras (*Cistus ladanifer*) y plantas espontáneas como la esparcilla (*Spergularia purpurea*) (Quintanar et al., 2009). Sin embargo, debido a la acción humana, casi toda la Comarca de Campo de Calatrava está dedicada a los campos de cultivo de secano (cebada, trigo y avena) y olivares. En concreto, en la propia zona minera de San Quintín, debido a la ausencia de materia orgánica, la alta compactación y la acidez del suelo, se da lugar a una vegetación escasa y degradada, impropia de la región. El suelo en la mina de San Quintín corresponde a un conjunto de tecnosuelos antrópicos, formados por tailings de granulometría variable (arenoso a arcilloso), especialmente ricos en cuarzo, arcillas, yeso y feldespatos (García-Lorenzo et al., 2019) que son los residuos sólidos que quedan después de extraer los minerales de una mena.

Según Boykiv (2024) la vegetación del distrito minero de Cartagena-La Unión está compuesta principalmente por matorrales mediterráneos, junto con algunas especies endémicas y una notable presencia de elementos ibero-norteafricanos. Estas especies son exclusivas de la costa sur de España y del norte de África, destacando entre ellas la sabina mora (*Tetraclinis articulata*), también conocida como ciprés de Cartagena. Por otro lado, debido a las características climáticas y a la geología de la zona los suelos que se han formado a partir de rocas carbonatadas y volcánicas. Debido a las explotaciones mineras que se produjeron durante años, los suelos de esta zona se pueden clasificar en Xerosoles lúvicos, petrocálicos, Luvisoles cálcicos y Fluvisoles calcáricos (Pérez-Sirvent et al., 2007). Aunque los suelos hayan sufrido modificaciones humanas, aún quedan suelos naturales sobre rocas consolidadas y en laderas de fuertes pendientes y, se clasifican como Leptosoles puesto que están poco desarrollados. Los Leptosoles que han sufrido modificaciones debido a las actividades humanas han sido sustituidos por Antrosoles o Regosoles (Hernández et al., 2004).

### **3.3. Actividad minera**

La primera referencia histórica sobre la explotación de la mina de San Quintín se remonta al año 1559, aunque su actividad intensiva no comenzó hasta 1606. En 1887, el yacimiento fue incorporado a la Sociedad Minera y Metalúrgica de Peñarroya (SMMP, 1981), que mantuvo la explotación hasta el cierre de la mina en 1934. Sin embargo, el lavadero de flotación diferencial instalado en 1973 junto a las escombreras continuó operando hasta 1988 (Palero et al., 1992). La explotación se centró principalmente en galena y esfalerita, dentro de una mineralización hidrotermal compleja. Palero (1991) identificó cinco fases mineralizadoras que dieron lugar a un conjunto diverso de minerales metálicos, incluyendo galena, esfalerita, pirita, marcasita, calcopirita, pirrotina, siderita, bournonita, boulangerita y ankerita, acompañados por minerales como cuarzo, barita y calcita. Como resultado de estos procesos, es común encontrar concentraciones significativas de Cu, Fe, Pb y Zn en los lodos residuales generados por la actividad metalúrgica (Martín-Crespo et al., 2009). En la actualidad, la mina de San Quintín se encuentra abandonada, conservando únicamente algunas edificaciones y estructuras en ruinas, así como diversos pasivos mineros, entre los que destacan acumulaciones de balsas, tanto antiguas como modernas y escombreras.

Por otro lado, en el distrito minero de Cartagena-La Unión se localizan importantes depósitos de sulfuros masivos, principalmente Pb y Zn, cuya riqueza ha permitido su explotación desde tiempos antiguos. La actividad minera en la región se remonta a la época de los fenicios y cartagineses, prolongándose de forma intermitente hasta el cierre de la mayoría de las explotaciones en 1991. Durante el periodo romano, la producción de plomo alcanzó su punto máximo, con registros de hasta 45.000 toneladas anuales durante los siglos II y I a.C. (Moreno-Grau et al., 2002). Posteriormente, entre 1840 y 1930, la minería en Cartagena vivió una nueva etapa de auge. Otro periodo de intensa actividad tuvo lugar entre 1953 y 1991, gracias al desarrollo de la minería a cielo abierto y a los avances en técnicas hidrometalúrgicas. En particular, la introducción de los métodos de flotación mejoró considerablemente la recuperación de metales, permitiendo mantener niveles de producción similares a los de épocas anteriores (Linares-Martínez, 2005). No obstante, estas actividades generaron un elevado volumen de residuos, muchos de los cuales fueron vertidos directamente a ramblas a lo largo del tiempo. Esta práctica ha supuesto un grave riesgo ambiental, especialmente debido a la elevada movilidad de metales pesados presentes en estos residuos (González Fernández et al., 2007)

## 4. MATERIALES Y METODOLOGÍA

### 4.1. Diseño y realización del muestreo

Para llevar a cabo este trabajo se realizaron dos muestreos estratificados, uno en cada mina, considerando distintos tipos de material: balsas de lodos, escombreras, suelos contaminados y suelos de referencia (Tabla 1). En cada punto de muestreo se tomaron tres submuestras, las cuales fueron homogeneizadas para obtener una muestra compuesta de aproximadamente 1 kg, correspondiente a los primeros 0-20 cm del suelo.

MUESTRA	TIPO	MUESTRA	TIPO
EM-1	Balsa	MI-1	Balsa
EM-2		MI-4	
EM-10		MI-5	
EM-5	Escombrera	MI-6	Escombrera
EM-7		MI-2	
EM-11		MI-3	
EM-3	Suelo contaminado	MI-7	Suelo contaminado
EM-4		MI-8	
EM-12		MI-9	
EM-13	Suelo de referencia	MI-10	Suelo de referencia
EM-14		MI-11	
EM-15		MI-12	
		Blanco 1	Suelo de referencia
		Blanco 3	Suelo de referencia

Tabla 1. Muestras de San Quintín, EM-X y muestras de San Francisco Javier, MI-X.

En la mina de San Quintín se seleccionaron un total de 12 muestras de suelo, identificadas con el código EM-X (Figura 4).

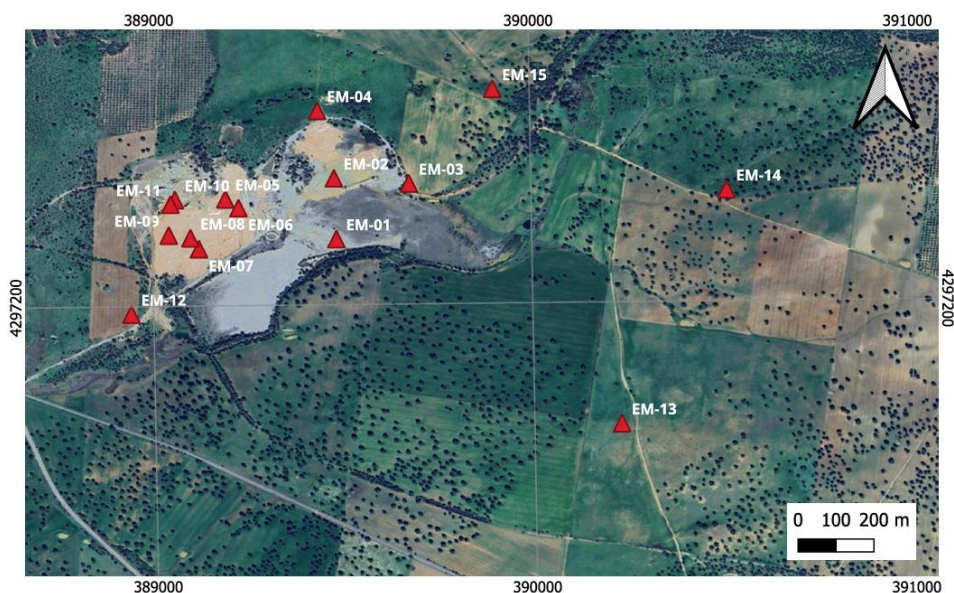


Figura 4. Localización de las muestras de la zona minera de San Quintín este (Ciudad Real).

En la mina de San Francisco Javier, ubicada en el distrito minero de la Sierra Minera de Cartagena-La Unión, se recogieron un total de 14 muestras de suelo, identificadas con el código MI-X (Figura 5).

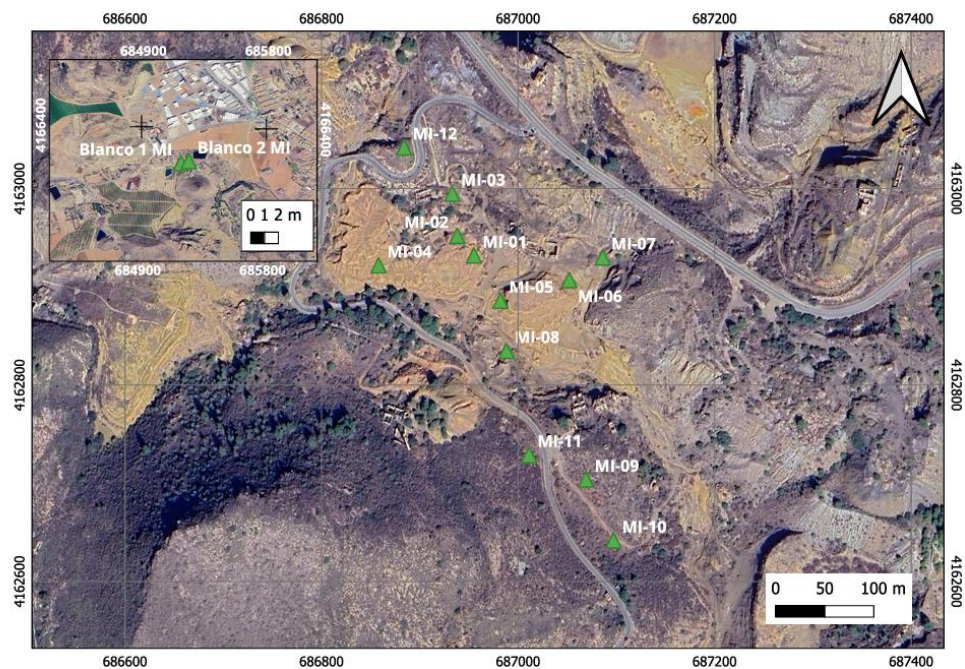


Figura 5. Localización de las muestras de la zona minera de San Francisco Javier (Murcia).

## **4.2. Metodología analítica**

### **4.2.1. Determinaciones analíticas generales**

Antes de abordar la analítica se preparan las 26 muestras en laboratorio dejándolas secar al aire, tras lo cual se disgregan con un rodillo de madera y homogenizan. Posteriormente se tamizan a 2 mm para obtener la fracción fina, a la que se le han realizado todas las determinaciones analíticas y los bioensayos de ecotoxicidad.

Para la medición de propiedades fisicoquímicas del suelo, se prepararon elutriados en una relación 1:2 (peso/volumen) de suelo:agua destilada. Posteriormente, se determinaron el pH y la conductividad eléctrica (CE) en la suspensión obtenida tras ser filtradas a 45  $\mu$ m. Las mediciones de pH se realizaron utilizando un pH-metro de la marca HANNA Instruments, modelo HI 9025 Microcomputer, previamente calibrado con soluciones tampón estándar. La conductividad eléctrica se determinó mediante un conductímetro HANNA Instruments, modelo HI 9033 Multirange, calibrado con solución patrón de conductividad conocida.

### **4.2.2. Determinación del contenido total en EPTs**

Para la determinación del contenido total de EPTs en las muestras de suelo y residuos mineros de ambas zonas de estudio, se utilizó un analizador portátil de fluorescencia de rayos X por dispersión de energía (FRX-DE), marca Hitachi, modelo X-Met8000.

La técnica se basa en la interacción de la radiación X con la materia. La muestra es irradiada con un haz de rayos X primarios que excita los electrones de los átomos presentes, provocando su desplazamiento a niveles energéticos superiores. Cuando los electrones retornan a su estado fundamental, emiten una radiación secundaria (fluorescencia) con una energía característica para cada elemento químico. Esta energía es detectada y analizada por el equipo, permitiendo identificar y cuantificar los elementos presentes en la muestra.

Se han determinado las concentraciones de elementos mayoritarios (>1%) tales como (Mg, Al, Si, S, K, Ca, Fe) mediante el programa de calibración Mining LP-FP. También se han determinado las concentraciones de elementos menores (<1%) y traza (<0,01%) tales como Cr, Zn, Cu, As, Cd, Pb, Co, Ni, Rb, Sr, Zr, Ag, Ba, Ta, Th, U, Mo, Sn, Sb, Hg, Sc y V mediante el programa de calibración Soil-FP.

#### **4.2.3. Caracterización mineralógica mediante difracción de rayos X (DRX)**

El análisis mineralógico de las muestras se realiza con la fracción < 2 mm, pero para realizar el análisis de DRX es necesario moler la muestra y tamizarla a < 53  $\mu\text{m}$ . Los análisis se realizaron mediante DRX, con el equipo BRUKER D8ADVANCE. Esta técnica se basa en la Ley de Bragg ( $n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta$ ) y consiste en irradiar rayos X, con una longitud de onda de radiación conocida ( $\lambda$ ), a distintos ángulos de bombardeo ( $\theta$ ) sobre la muestra formada por cristales desorientados. Los rayos X difractados se recogen por un detector que mide el ángulo de difracción, el cual depende de la distancia interatómica entre planos de la estructura mineral ( $d$ ). Esta distancia entre planos es característica de cada mineral y permite identificarlos. Los parámetros de medida utilizados en la DRX siguieron una región de ángulo de bombardeo de 2 a 65° ( $2\theta$ ), con un paso de 0,02° y un tiempo por paso de 1 s. Los datos, obtenidos en forma de difractogramas, fueron analizados por comparación con la base de datos del software EVA-BRUKER de manera semicuantitativa siguiendo el método de Chung (1975).

#### **4.2.4. Contenido en materia orgánica**

Para la determinación del contenido de materia orgánica en estas muestras se siguió el procedimiento descrito en la norma ASTM D2974 – *Standard Test Methods for Moisture, Ash, and Organic Matter of Peat and Organic Soils*. Se tomaron aproximadamente 5 g de muestra, previamente molida a una granulometría de 150  $\mu\text{m}$ , y se colocaron en crisoles de porcelana previamente tarados, registrando el peso del crisol vacío y el peso total con la muestra. Los crisoles se introdujeron en una estufa a 105 °C durante 24 horas para eliminar la humedad; luego se retiraron, se colocaron en un desecador para enfriamiento y se pesaron nuevamente para obtener el peso seco. Posteriormente, las muestras fueron sometidas a calcinación en una mufla mediante una rampa de calentamiento escalonada: 150 °C durante 30 minutos, 350 °C durante 60 minutos y finalmente 440 °C durante 120 minutos. Tras completarse el

proceso de calcinación, los crisoles se trasladaron a un desecador para evitar choques térmicos y se dejaron enfriar durante aproximadamente una hora a temperatura ambiente, antes de pesarlos. La pérdida de masa observada entre el peso seco y el peso después de la calcinación fue atribuida a la descomposición de la materia orgánica presente en el suelo, pudiendo establecer así el porcentaje de materia orgánica de cada muestra.

#### **4.2.5. Movilidad natural de EPTs**

Para poder estimar la movilidad natural de los EPTs contenidos en las muestras se ha realizado una extracción en agua, con el objetivo de simular la acción del agua de lluvia sobre los suelos y residuos mineros. Las concentraciones de los EPTs en este caso son representativas de la fracción soluble y más fácilmente movilizable en el suelo. Para llevar a cabo la extracción en agua, se ha realizado una suspensión 1:10 (peso/volumen) suelo:agua según la norma DIN 38414-S4. Posteriormente, se han dejado las soluciones en agitación durante 24 horas y se han centrifugado a 3000 rpm durante 5 minutos para separar el sobrenadante del residuo sólido, posteriormente se han filtrado a 0,45 µm.

La concentración de los de EPTs se ha determinado mediante espectrometría de absorción atómica con atomización en llama (ASS) ThermoFisher, modelo ICE3300. Previamente, se ha realizado una calibración del espectrómetro con unas soluciones específicas de concentración conocida para cada elemento (Zn, Pb, Fe, y Cd). Los análisis de As y Sb se realizaron mediante espectrometría de Fluorescencia Atómica, en un equipo Millenium Excalibur.

#### **4.2.6. Bioensayos de ecotoxicidad**

El ensayo de toxicidad Phytotoxkit® (Czerniawska-Kusza et al., 2006) establece la disminución en la germinación de semillas y en el crecimiento de la raíz tras la exposición durante 3 días de plantas superiores en contacto con suelos contaminados y con un suelo de referencia que actúa como control (Oleszczuk, 2007). Para este estudio se han seleccionado las especies *Sorghum saccharatum* (Sorgo), *Lepidium sativum* (Mastuerzo) y *Sinapis alba* (Mostaza blanca), frecuentemente utilizadas en bioensayos de toxicidad con plantas.

El ensayo se realizó utilizando los suelos previamente recogidos. Para ello, se emplearon recipientes de plástico transparentes divididos en dos compartimentos. En la parte inferior se colocó el sedimento o suelo a evaluar, previamente llevado a su punto de saturación con agua. Sobre este se dispuso un papel de filtro, sobre el cual se colocaron 10 semillas de la especie seleccionada, distribuidas de forma uniforme y situadas cerca del borde superior del compartimento.

Con el fin de evaluar la consistencia de los resultados y controlar la variabilidad experimental, se introdujeron réplicas. Además, se realizaron duplicados de dos muestras de cada mina,

con el objetivo de verificar la reproducibilidad de los resultados y obtener una mejor estimación de la tasa de mortalidad de las semillas bajo condiciones similares. Una vez preparada la muestra, se colocan los envases en vertical y se incuban a 25 °C durante tres días en ausencia de luz. Transcurrido este periodo, se toman fotografías de las plantas germinadas y se analiza el porcentaje de inhibición en la germinación y en el crecimiento de las semillas. El análisis de la imagen se realizó con el programa Image Tool 1.28 para Windows.

Con los resultados obtenidos se establece el porcentaje de inhibición (IG) de la germinación y la inhibición en el crecimiento de las raíces (IR) para cada especie con la fórmula siguiente:

$$IG \text{ e } IR = \left(A - \frac{A}{B}\right) * 100$$

Siendo A la germinación media de las semillas o el crecimiento medio de las raíces en el suelo que actúa de control y B la germinación o el crecimiento medios de las raíces en el sedimento/suelo evaluado.

En el ensayo de toxicidad Ostracodtoxkit® (Ostracodtoxkit® F, 2001) se emplean huevos del crustáceo bentónico *Heterocypris incongruens*, el cual fue seleccionado como especie representativa de herbívoro invertebrado. Este ensayo consiste en exponer a ostrácodos durante seis días a una fina capa de suelo cubierta con agua dulce estándar, en placas de 6 pocillos.

Se determinan dos efectos diferentes al final del periodo de exposición: mortalidad e inhibición del crecimiento. Los resultados se comparan con los obtenidos en una prueba paralela con un sedimento de referencia y se ha realizado por duplicado para cada muestra de suelo contaminada. La eclosión de los quistes de ostrácodos debe iniciarse 52 horas antes del inicio de la prueba de toxicidad.

Se prepara un litro del agua dulce estándar, esta agua será utilizada para el crecimiento de los ostrácodos y la preparación alimenticia de las algas. Para proporcionar alimento a los ostrácodos inmediatamente después de su eclosión, se realiza una breve etapa de prealimentación con espirulina tras 48 horas de incubación de los ostrácodos. Colocaremos esta placa de Petri de nuevo en la incubadora y la dejaremos durante 4 horas.

Tras la eclosión de los ostrácodos, las mediciones se realizan fácilmente con la ayuda de un micrómetro especial. Se toman 10 ostrácodos de la placa de Petri con una micropipeta de vidrio y la transferimos a un recipiente con varios pocillos (Figura 6A), los echamos a una de ellas y medimos su longitud. Añadimos una gota de solución fijadora de Lugol sobre esta placa y esperamos hasta que veamos que los ostrácodos están totalmente inmóviles y así podremos tomar las medidas de los 10 ostrácodos.

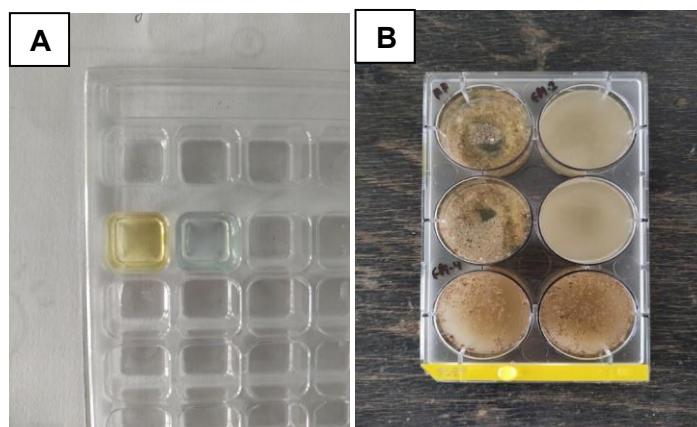


Figura 6. 6A) Placa de múltiples pocillos. Se observa un pocillo con la muestra de 10 ostrácodos y el Lugol. 6B) Placa de prueba de seis pocillos preparada con tres muestras duplicadas.

Añadiremos 2 ml de agua dulce estándar en cada pocillo de una placa de prueba (Figura 6B) de seis pocillos, echaremos el sedimento (10 g) con una cuchara de plástico al pocillo y repetimos el procedimiento dos veces por muestra se suelo. Posteriormente agregamos suavemente 2 ml de la suspensión de algas que preparamos anteriormente, finalmente añadimos otro 5 ml de la solución de agua estándar en cada uno de los pocillos. Colocaremos la placa de Petri sobre la platina del microscopio y transferimos con la micropipeta parte de los ostrácodos neonatos de la placa de Petri, concretamente 10 en cada pocillo de la placa de prueba. Cubriremos la placa de prueba y la cerraremos, colocaremos está en la incubadora a 25 °C en oscuridad durante 6 días, al final de estos, los ostrácodos deben recuperarse de los pocillos múltiples para determinar el porcentaje de mortalidad y realizar las mediciones de longitud de los ostrácodos sobrevivientes para el cálculo de la inhibición del crecimiento.

Con los resultados obtenidos se establece el porcentaje de mortalidad que se calculó con la siguiente fórmula:

$$MO\% = \left( \frac{I - F}{10} \right) * 100$$

Siendo I los individuos inicialmente en cada pocillo, en nuestro caso serían 10, y F los individuos vivos tras la exposición de 6 días al suelo.

Una vez obtenida la mortalidad se calculó el índice de supervivencia:

$$SO\% = \left( \frac{SM - SF}{SF} \right) * 100$$

Siendo SM los supervivientes en la muestra a estudiar y SF los supervivientes en la muestra de referencia.

Finalmente se calculó el porcentaje de inhibición en el crecimiento (IC) de los ostrácodos para cada suelo muestreado con la fórmula siguiente:

$$IC\% = 100 - \left( \frac{A}{B} * 100 \right)$$

Siendo A el incremento de crecimiento en los ostrácodos en contacto con el suelo de referencia y B el incremento de crecimiento de los ostrácodos en el suelo a evaluar.

#### 4.2.6.1. Grado de toxicidad de los bioensayos

A partir del índice de supervivencia obtenido en cada bioensayo, se puede determinar el grado de toxicidad que se muestra en la Tabla 2 (adaptado de Bulich, 1982) para clasificar la muestra de no tóxica a altamente tóxica. Este índice mostrará una toxicidad baja para un índice de supervivencia de entre 0-25 %, una toxicidad moderada para un rango de entre 26-50 %, una toxicidad alta para porcentajes entre 51-100 % y una toxicidad muy alta para unos porcentajes mayores al 100 %.

ÍNDICE DE SUPERVIVENCIA	TOXICIDAD
0-25 %	Baja
26-50 %	Moderada
51-100 %	Alta
>100 %	Muy alta

Tabla 2. Clasificación del grado de toxicidad en base al índice de supervivencia (adaptado de Bulich, 1982).

#### 4.2.7. Análisis estadístico

El análisis estadístico se realizó con el software Statgraphics Centurion XVIII para Windows. Se llevó a cabo un análisis univariante, determinando parámetros como la media, desviación estándar, coeficientes de variación, máximos y mínimos. Además, se aplicó un análisis multivariante, incluyendo el estudio de la matriz de correlaciones entre las concentraciones totales de EPTs, la caracterización mineralógica, los EPTs solubles y mayoritarios, y los resultados de los bioensayos de ecotoxicidad.

Las relaciones lineales entre variables se evaluaron mediante el coeficiente de correlación de Pearson, útil para identificar asociaciones y similitudes entre parámetros. Los coeficientes, comprendidos entre -1 y +1, indican el grado y tipo de correlación, considerándose un nivel de significación del 95%.

## 5. RESULTADOS

### 5.1. Resultados analíticos generales

Los resultados analíticos generales (Tabla 3) muestran diferencias significativas en los valores de pH entre los distintos tipos de muestras y entre las dos minas analizadas. En la mina de San Quintín, los valores de pH se sitúan entre 2,6 y 5,9. Según el tipo de muestra, las balsas presentan valores entre 4,0 y 5,9, las escombreras entre 4,2 y 5,7, los suelos contaminados entre 2,6 y 5,3, y los suelos de referencia entre 5,3 y 5,8.

San Quintín				San Francisco			
Muestra	TIPO	pH	CE ( $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ )	Muestra	TIPO	pH	CE ( $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ )
<b>EM-01</b>	Balsa	5,9	1180	<b>MI-01</b>	Balsa	4,2	17900
<b>EM-02</b>		4,0	2260	<b>MI-04</b>		4,5	6720
<b>EM-10</b>		5,6	60	<b>MI-05</b>		2,8	5270
<b>EM-05</b>	Escombrera	5,7	70	<b>MI-06</b>	Escombrera	2,5	6770
<b>EM-07</b>		4,9	750	<b>MI-02</b>		3,0	6140
<b>EM-11</b>		4,2	1870	<b>MI-03</b>		3,1	6430
<b>EM-03</b>	Suelo contaminado	2,6	4840	<b>MI-07</b>	Suelo contaminado	2,8	3610
<b>EM-04</b>		4,4	1930	<b>MI-08</b>		2,8	7210
<b>EM-12</b>		5,3	130	<b>MI-09</b>		5,6	130
<b>EM-13</b>	Suelo de referencia	5,8	70	<b>MI-10</b>	Suelo de referencia	6,2	130
<b>EM-14</b>		5,5	60	<b>MI-11</b>		6,4	160
<b>EM-15</b>		5,3	30	<b>MI-12</b>		6,4	160
				<b>Blanco 1</b>		6,5	160
				<b>Blanco 3</b>		6,8	240

Tabla 3. Resultados analíticos de pH y CE en las muestras de San Quintín y San Francisco Javier.

En la mina de San Francisco Javier, los valores de pH varían entre 2,5 y 6,4. En este caso, las balsas presentan valores comprendidos entre 2,5 y 4,5, las escombreras entre 2,8 y 3,1, los suelos contaminados entre 5,6 y 6,4, y los suelos de referencia muestran los valores más altos, con un rango entre 6,5 y 6,8.

Respecto a la CE, en las muestras de la mina de San Quintín los valores oscilan entre 30  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  y 4840  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . En función del tipo de muestra, los valores de CE en balsas varían entre 60-2260  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , en escombreras entre 70-1870  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , en suelos contaminados muestran los valores más altos, con un rango entre 130-4840  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  y en suelos de referencia oscila entre 30-70  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

En la mina San Francisco Javier los valores de CE varían entre 130  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  y 17900  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . En función del tipo de muestra, los valores de CE en balsas muestran los valores más altos, oscilan entre 5270-17900  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , en escombreras entre 3610-7210  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , en suelos contaminados varía entre 130-160  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  y en suelos de referencia oscila entre 160-240  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

Las muestras analizadas pueden clasificarse, en su mayoría, como aguas ácidas, especialmente aquellas procedentes de balsas y escombreras, donde los valores de pH son notablemente bajos. Sin embargo, algunas muestras muestran una tendencia hacia la neutralidad, como es el caso de los suelos contaminados MI-10, MI-11 y MI-12, así como los suelos de referencia, cuyos valores de pH se sitúan entre 6,2 y 6,8. A pesar de esta relativa neutralidad, estas muestras presentan valores elevados de CE, lo cual sugiere una alta concentración de sales solubles en el medio.

## **5.2. Contenido total en EPTs**

La concentración de los elementos mayores y traza presentes en las muestras analizadas esta expresada en % para los elementos minoritarios y mg·kg<sup>-1</sup> para los elementos traza.

	EM-1	EM-2	EM-10	EM-5	EM-7	EM-11	EM-12	EM-3	EM-4	EM-13	EM-14	EM-15
	Balsa			Escombrera			Suelo contaminado			Suelo referencia		
Mg	1,7	1	0,9	1,1	1,6	1,2	0,9	0,9	0,9	1	1,1	0,8
Al	9,0	5,7	5,7	10,0	8,3	10,2	6,5	5,7	6,5	9,2	6,5	5,3
Si	28,6	28,1	22,1	24,7	25,6	25,6	32,1	34,5	33,8	28,3	33,4	35,0
P	0,1	0,2	0,3	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	<ld	<ld	<ld	0,1
S	1,1	3,3	5,7	0,9	2,0	1,3	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1
K	3,1	2,0	2,2	2,0	2,7	2,7	1,6	1,4	1,4	1,4	1,1	1,0
Ca	0,7	2,3	1,0	0,6	0,7	0,9	0,2	0,2	0,3	0,6	0,3	0,1
Ti	0,5	0,3	0,6	0,4	0,6	0,5	0,5	0,4	0,4	0,4	0,5	0,4
Fe	4,3	4,4	6,9	5,3	4,6	5,4	3,6	3,1	3,5	3,9	3,0	3,5
V	118	<ld	387	140	373	<ld	<ld	48	<ld	<ld	70	<ld
Cr	116	57	89	136	80	163	145	132	137	183	165	215
Mn	223	109	59	317	136	269	563	452	398	323	454	656
Co	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	48	<ld	61	69	<ld	68
Ni	45	<ld	<ld	64	4	23	32	51	52	46	49	65
Cu	196	341	417	226	230	269	7	44	15	<ld	4	<ld
Zn	3.400	3.900	3.200	6.700	4.700	3.000	258	1.100	114	69	62	73
As	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	10	14	16
Sr	45	67	146	94	117	34	27	25	27	25	22	32
Zr	287	197	211	299	283	268	535	594	546	439	548	631
Mo	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	2	<ld	<ld	6	8
Cd	48	43	26	49	48	50	33	25	25	15	20	19
Sn	56	68	76	56	71	56	49	53	53	41	48	49
Sb	91	285	245	98	234	140	12	37	17	11	14	23
Pb	8.800	21.800	36.600	14.500	47.000	18.700	482	2.500	369	49	75	119

Tabla 4. Contenido total en EPTs en la mina de San Quintín

La concentración de los elementos en la mina de San Quintín se muestra en la Tabla 4. Las muestras de suelos de referencia (EM-13 / EM-14 / EM-15) están compuestas casi exclusivamente por Si y Al, con proporciones representativas de entre 3,9 % y 2,9 % de Fe, y

en torno al 1,0 % de K y Mg. Los elementos trazan más destacados fueron Zr, Mn y Cr, cuyos contenidos máximos se registraron en la muestra EM-15, alcanzando  $631 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,  $656 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  y  $215 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , respectivamente. Cabe destacar que el Mo sólo se detectó en las muestras de suelo de referencia EM-14, EM-15 y de suelo contaminado EM-13, mientras que el As estuvo presente únicamente en las muestras de suelo de referencia EM-13, EM-14 y EM-15, con concentraciones de 10, 14 y  $16 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , respectivamente.

Las muestras de suelos contaminados (EM-3 / EM-4 / EM-12), al igual que los suelos de referencia, destacan por presentar un elevado contenido de Si (34,5 %) y Al (6,5 %), además de Fe (3,6 %). El contenido de elementos traza como Pb, Zr y Mn en las muestras analizadas supera al de los suelos de referencia, destacando Zr con un máximo de  $631 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  en EM-15, Mn con  $563 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  en EM-12 y Pb con  $2,500 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  en EM-3. Asimismo, cabe señalar que el Mo ( $2 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) y el V ( $48 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) fueron detectados únicamente en la muestra EM-3 dentro del conjunto de suelos contaminados.

Las muestras provenientes de escombreras (EM-5, EM-7 y EM-11) presentan un contenido de Si entre 24,7 % y 25,6 %, inferior al de los suelos contaminados, mientras que el Al se encuentra en valores ligeramente mayores, entre 8,3 % y 10,2 %. Asimismo, los porcentajes de Fe y Mg, con valores de 5,4 % y 1,6 % respectivamente, también son superiores en estas muestras. En cuanto a los elementos traza, destaca el Pb, cuyo máximo valor se registra en EM-7 con  $47,000 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , el más alto de todas las muestras estudiadas. La muestra EM-5 presenta la mayor concentración de Zn ( $6,700 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ), mientras que los valores máximos de Cu y Sb se encontraron en EM-11 ( $269 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) y EM-7 ( $234 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ), respectivamente.

Las muestras de balsas (EM-1 / EM-2 / EM-10) presentan un elevado contenido de Si (28,6 %) y Al (9,0 %), además de Fe (6,9 %). Sin embargo, EM-10 presenta un porcentaje de Si del 22,1 %, siendo el valor más bajo para todas las muestras analizadas. Cabe destacar que la muestra EM-10 presenta un contenido elevado de Fe (6,9 %) y S (5,7 %). Por su parte, EM-1 y EM-2 también muestran concentraciones significativas de Fe, con un promedio cercano al 4,0 %. Sin embargo, EM-1 se diferencia de las otras dos muestras por su bajo contenido de S (1,1 %), mientras que EM-2 y EM-10 presentan valores elevados de este elemento. En cuanto a los elementos traza, al igual que en las muestras de escombreras, las muestras de balsas registran las concentraciones más altas de Pb ( $36,600 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ), Zn ( $3,900 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ), Cu ( $417 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) y Sb ( $285 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ).

Entre las muestras más representativas analizadas destacan las concentraciones de los elementos traza como el Pb en balsas con un promedio de  $22.400 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  y en escombreras con un valor promedio de  $26.733,3 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ . Respecto al Zn destaca el valor promedio en las muestras de balsa con  $3.500 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  y en escombreras  $4.800 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ . Cabe destacar también

los promedios de los elementos mayoritarios más relevantes, el Fe tiene un valor promedio de 5,2 % en balsas y un 5,1 % en escombreras. Por otro lado, el valor promedio del S para las muestras de balsa es de 3,4 % y para las escombreras 1,4 %.

	MI-1	MI-4	MI-5	MI-6	MI-2	MI-3	MI-7	MI-8	MI-9	MI-10	MI-11	MI-12	B1	B3
	Balsa				Escombrera				Suelo contaminado				Suelo referencia	
Mg	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	0,2	<ld	<ld	<ld	1,4	0,2	<ld	0,2	<ld
Al	1,1	0,9	0,2	0,8	2,1	1,6	0,4	0,8	1,6	2,5	3,0	1,5	1,3	1,2
Si	5,1	4,5	2,4	4,0	5,6	4,0	3,1	3,3	7,3	9,7	9,6	7,2	5,3	6,1
P	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	0,1	0,1	0,1	0,1
S	4,2	5,1	5,5	3,9	4,5	5,3	4,7	7,1	0,6	3,3	1,0	0,4	<ld	<ld
K	0,6	0,4	0,6	0,6	1,1	0,7	1,0	0,6	3,8	4,9	4,5	5,2	3,1	2,9
Ca	1,9	0,5	1,5	1,3	2,5	0,9	1,8	3,3	2,6	2,6	13,5	8,2	39,5	40,0
Ti	0,2	<ld	0,1	0,1	0,3	0,1	0,2	<ld	0,8	0,8	0,7	0,8	0,7	0,7
Fe	43,7	49,9	48,3	47,9	37,7	53,2	51,6	44,5	36,5	32,8	5,7	34,2	12,1	11,2
V	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	51	42	86	61	51	71
Cr	57	58	54	64	61	79	75	41	67	60	42	60	47	44
Mn	5.726	2.533	1.323	2.614	10.676	3.655	1.499	8.201	15.178	6.128	1.727	2.455	383	475
Co	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	17	<ld	39	34	24	<ld
Ni	24	22	17	23	51	10	31	22	64	46	44	52	28	30
Cu	170	123	165	233	205	116	288	218	60	33	56	110	19	27
Zn	22.133	12.491	14.234	17.942	27.927	8.419	5.425	15.227	6.128	2.147	2.834	7.027	224	402
As	1.302	1.179	456	715	783	370	4.271	5.473	308	341	227	391	20	23
Sr	50	27	93	45	139	68	79	68	99	83	128	226	292	301
Zr	98	73	93	91	113	114	129	70	256	242	187	305	285	185
Mo	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	7	5	4	<ld	<ld	4
Cd	127	46	7	53	97	33	28	30	22	6	10	23	13	3
Sn	172	160	156	217	133	124	221	100	74	54	66	87	57	55
Sb	120	136	116	131	104	64	414	333	44	45	31	45	<ld	15
Pb	14.817	19.510	27.136	26.117	15.584	6.803	22.788	18.120	5.624	1.868	2.671	15.192	215	378

Tabla 5. Contenido total en EPTs en la mina de San Francisco Javier

En el caso de la mina de San Francisco Javier las concentraciones se muestran en la Tabla 5. Las muestras de suelos de referencia están compuestas fundamentalmente por Ca (~39 %, en promedio). Los valores promedio de Si (~5%) y el Al se encuentran en cantidades menores (~1%). Respecto a los elementos traza destacan el contenido de Mn (máximo en blanco 3, 475 mg·kg<sup>-1</sup>), Zn (máximo en blanco 3, 4 mg·kg<sup>-1</sup>) y Sr (máximo en blanco 3, 3 mg·kg<sup>-1</sup>).

Las muestras de suelos contaminados (MI-9, MI-10, MI-11 y MI-12) se caracterizan por un elevado contenido de Fe, alcanzando hasta un 36,5 %, excepto la muestra MI-11, que presenta un porcentaje significativamente menor (5,7 %) y un contenido relativamente alto de Si (~9 % en promedio). Asimismo, MI-11 y MI-12 destacan por sus elevados porcentajes de Ca, con 13,5 % y 8,2 % respectivamente, en contraste con MI-9 y MI-10, que presentan

valores promedio alrededor de 2,5 %. Estas cuatro muestras también exhiben los porcentajes más altos de K, con valores promedio entre 7 % y 9 %. En cuanto a los elementos traza, se observan concentraciones máximas de Mn (15.178 mg·kg<sup>-1</sup> en MI-9), Pb (5.624 mg·kg<sup>-1</sup> en MI-9) y Zn (391 mg·kg<sup>-1</sup> en MI-12).

Las muestras de escombreras (MI-2, MI-3, MI-7 y MI-8) presentan los porcentajes más altos de Fe, entre 37,7 % y 53,1 %, mientras que el contenido de Si es menor en comparación con los suelos contaminados, oscilando entre 3,1 % y 5,6 %. Además, los valores de S en estas muestras varían entre 4,5 % y 7,1 %. En cuanto a los elementos traza, destaca el Zn, con un máximo de 27,927 mg·kg<sup>-1</sup> en MI-2. También sobresalen los contenidos máximos de Pb en MI-7 (22,788 mg·kg<sup>-1</sup>), Mn en MI-2 (10,676 mg·kg<sup>-1</sup>) y As en MI-8 (5,473 mg·kg<sup>-1</sup>), siendo este último el valor más alto de As en todas las muestras estudiadas.

Las muestras de balsas (MI-1, MI-4, MI-5 y MI-6) presentan un elevado contenido promedio de Fe (~47 %), destacando MI-4 con el valor máximo de 49,9 % entre todas las muestras estudiadas. También muestran contenidos significativos de Si (5,1 %) y S (5,5 %). En cuanto a los elementos traza, la muestra MI-1 presenta los máximos contenidos de Zn (22.133 mg·kg<sup>-1</sup>), Mn (5.726 mg·kg<sup>-1</sup>) y As (1.302 mg·kg<sup>-1</sup>), mientras que MI-5 destaca por su alto contenido de Pb (27.136 mg·kg<sup>-1</sup>), que es el valor más elevado registrado en todas las muestras analizadas.

Entre las muestras analizadas destacan los valores de los elementos traza como el Pb en balsas con un promedio de 21.895 mg·kg<sup>-1</sup> y en escombreras con un valor promedio de 13.823,8 mg·kg<sup>-1</sup>. Respecto al Zn destaca el valor promedio en las muestras de balsa con 16.700 mg·kg<sup>-1</sup> y en escombreras 14.249,5 mg·kg<sup>-1</sup>. Por otro lado, el promedio de Mn en escombreras es de 3.049 mg kg<sup>-1</sup> y en escombreras, 6.007,8 mg·kg<sup>-1</sup>. También destacan los valores promedios de As en balsas 913 mg·kg<sup>-1</sup> y en escombreras 2.724 mg·kg<sup>-1</sup>. Respecto a los elementos mayoritarios, el Fe tiene un valor promedio de 47,4 % en balsas y un 46,8 % en escombreras. Por otro lado, el valor promedio del S para las muestras de balsa es de 4,7 % y para las escombreras 5,4 %.

### **5.3. Composición mineralógica de las muestras**

El análisis mineralógico de las muestras de San Quintín (Tabla 6) revela que el cuarzo es el mineral predominante, con una concentración promedio del 57 %, oscilando entre un 35 % en la muestra de escombrera EM-7 y un máximo del 80 % en el suelo de referencia EM-15. Los filosilicatos constituyen el segundo grupo más abundante, con un promedio del 26 %, variando desde un 13 % en EM-15 hasta un 42 % en EM-7. El feldespato potásico y las plagioclasas presentan concentraciones promedio similares, alrededor del 4 %. Otros minerales, como la calcita, se detectaron únicamente en la muestra de suelo de referencia EM-13, con un 1 %.

El yeso y la jarosita aparecen exclusivamente en las muestras de escombreras y balsas, con rangos de concentración de 4-22 % y 2-12 %, respectivamente; los valores máximos se registraron en las muestras de balsa EM-2 (22 %) y EM-10 (11 %). La cerusita se encontró solo en las muestras de escombrera y en la balsa EM-1, con un contenido aproximado del 1 %. Finalmente, el hematites está presente en todas las muestras de escombrera y en la muestra de balsa EM-10, también con un 1 %.

	Muestra	Qtz	Kfs	Pl	Phy	Cal	Gp	Jar	Cer	Hem
Suelo de referencia	EM-13	66	4	4	25	1	-	-	-	-
	EM-14	72	7	3	18	-	-	-	-	-
	EM-15	80	4	3	13	-	-	-	-	-
Suelo contaminado	EM-3	71	4	3	22	-	-	-	-	-
	EM-4	74	4	3	20	-	-	-	-	-
	EM-12	72	3	2	23	-	-	-	-	-
Escombrera	EM-5	44	6	6	33	-	5	2	1	2
	EM-7	35	5	-	42	-	10	7	1	1
	EM-11	39	4	5	37	-	10	4	1	1
Balsa	EM-1	40	3	7	40	-	4	4	1	-
	EM-2	51	4	2	18	-	22	2	-	-
	EM-10	38	4	5	25	-	11	12	-	1

Abreviaturas: Cuarzo (Qtz), feldespato potásico (Kfs), plagioclasa (Pl.), filosilicatos (Phy), calcita (Cal.), yeso (Gp), jarosita (Jar), cerusita (Cer), hematites (Hem).

Tabla 6. Resultados de la composición mineralógica en las muestras de San Quintín.

En la Tabla 7 se indican las proporciones relativas de cada fase cristalina en la mina de San Francisco Javier. Los resultados muestran que el cuarzo presenta los mayores porcentajes, con un rango que varía entre 18,9 % en la muestra de escombrera MI-2, y un máximo de 54,8 % en la muestra de balsa MI-4. Los minerales de la arcilla son el siguiente grupo más abundante con una concentración promedio de 36 % con un rango que varía entre 23,6 % en la muestra MI-4, y un máximo de 50 % en la muestra de suelo contaminado EM-3. Por otro lado, las concentraciones de feldespato potásico y albita muestran un promedio del 6,1 % y 5,5% respectivamente. Finalmente hay otros minerales como el yeso, la goethita y la jarosita que solo se presentan en muestras de escombreras y balsas con unos rangos de entre 6-17,8 %, 1,7-4,8 % y 2,3-8,8 % respectivamente. El máximo valor de yeso se da en las muestras de balsa MI-1, 17,8 % y MI-5, 15,2 %. Los valores más altos de goethita se dan en las muestras de escombrera MI-3, 4,8 % y MI-8, 4,2 %, finalmente el valor más alto de jarosita lo presenta la muestra de escombrera MI-8 con un 8,8 %. Por otro lado, la calcita solo se encuentra en las muestras de suelo de referencia y suelo contaminado con un rango de entre 1,6-27,2 %, mientras que solo se encuentra hematites en la muestra de escombrera MI-2 con un 2,4 %.

Finalmente, la galena se encuentra principalmente en las muestras de escombreras con un rango de valores de entre 0,3 % y un valor máximo de 0,8 % en la muestra MI-3.

	Muestra	Qtz	Phy	Kfs	Pl	Gy	Gt	Jar	Cal	Hem	Gn
Suelo de referencia	MI-B1	32	29	9	7	-	-	-	24	-	-
	MI-B3	29	30	6	7	-	-	-	28	-	-
Suelo contaminado	MI-9	50	36	6	7	-	-	-	2	-	-
	MI-10	44	39	9	9	-	-	-	-	-	-
	MI-11	40	39	9	6	-	-	-	7	-	-
	MI-12	47	40	5	6	-	-	-	2	-	-
Escombrera	MI-2	19	48	6	7	8	3	5	-	2	0,3
	MI-3	22	50	5	5	6	5	6	-	-	0,8
	MI-7	25	45	4	5	9	3	6	-	-	0,3
	MI-8	29	32	5	4	15	4	9	-	-	0,5
Balsa	MI-1	33	34	5	4	18	3	2	-	-	-
	MI-4	55	24	3	4	6	2	4	-	-	-
	MI-5	36	29	5	3	15	3	5	-	-	-
	MI-6	40	30	9	4	8	4	3	-	-	0,4

Abreviaturas: Cuarzo (Qtz), filosilicatos (Phy), feldespato potásico (Kfs), plagioclasa (Pl), yeso (Gy), goethita (Gt), jarosita (Jar), calcita (Cal), hematites (Hem), galena (Gn)

Tabla 7. Resultados de la composición mineralógica en las muestras de San Francisco Javier.

#### **5.4. Contenido en materia orgánica**

En la Tabla 8 se muestran los resultados obtenidos de análisis de MO, agrupadas según el tipo de muestra.

TIPO	Muestra	%	Media (%)	TIPO	Muestra	%	Media (%)		
Balsa	EM-1	0,4	1,7	Balsa	MI-1	4,9	5,0		
	EM-2	1,3			MI-4	5,7			
	EM-10	3,4			MI-5	4,9			
Escombrera	EM-5	7,5	3,5		MI-6	4,6			
	EM-7	1,3			Escombrera	MI-2		4,2	5,4
	EM-11	1,8				MI-3		4,8	
Suelo contaminado	EM-12	3,6	3,5	MI-7		5,9			
	EM-3	3,4		Suelo contaminado	MI-8	6,5	5,3		
	EM-4	3,4			MI-9	4,5			
Suelo de referencia	EM-13	2,9	2,8		MI-10	4,0			
	EM-14	2,7		Suelo de referencia	MI-11	5,3	3,8		
	EM-15	2,7			Blanco 1	2,5			
					Blanco 3	5,0			

Tabla 8. Contenido de MO según el tipo de muestra en las minas de San Quintín y San Francisco Javier.

En la mina de San Quintín, el contenido medio de materia orgánica varía según el tipo de muestra. En las balsas, el valor medio es del 1,7 %, en las escombreras, en los suelos contaminados del 3,5 %, y en los suelos de referencia del 2,8 %. El valor más alto registrado corresponde a la muestra de escombrera EM-5, con un 7,5 % de MO, mientras que el más bajo se observa en la muestra de balsa EM-1, con apenas 0,4 %.

En la mina de San Francisco Javier, los contenidos medios de materia orgánica son más elevados. Las balsas presentan un valor medio del 5,0 %, las escombreras del 5,3 %, los suelos contaminados del 5,3 %, y los suelos de referencia del 3,8 %. La mayor concentración de MO se registra en la muestra de suelo contaminado MI-12, con un 7,4 %, mientras que el valor más bajo corresponde al suelo de referencia Blanco 1, con un 2,5 % (Tabla 8).

### **5.5. Contenido soluble en EPTs**

En la Tabla 9 se muestran los resultados del análisis del contenido en EPTs (Cd, Zn, Pb, Fe, Sb y As) medidos en los elutriados de las muestras de suelo de la mina de San Quintín.

En las muestras de balsas, destacan los valores elevados de Zn, alcanzando hasta 186 mg·L<sup>-1</sup>, y de Fe, con un máximo de 174 mg·L<sup>-1</sup>. El Pb varía entre 0,6 y 2,7 mg·L<sup>-1</sup>, mientras que el Cd oscila entre 0,3 y 1,2 mg·L<sup>-1</sup>. Los valores de Sb y As son bajos, situándose entre 0,2 y 0,4 µg·L<sup>-1</sup>, con algunos valores de As por debajo del límite de detección.

En las muestras de escombreras, los niveles de Zn son también elevados, con un máximo de 212 mg·L<sup>-1</sup>. El Fe presenta valores bajos, alrededor de 0,2 mg·L<sup>-1</sup>, mientras que el Cd varía entre 0,3 y 2,4 mg·L<sup>-1</sup>. El Pb oscila entre 2,4 y 3,1 mg·L<sup>-1</sup>. En este grupo, el Sb alcanza hasta 6,1 µg·L<sup>-1</sup>, aunque los niveles de As se encuentran por debajo del límite de detección.

En las muestras de suelo contaminado, el Fe se encuentra en un rango de 1,7 a 3,5 mg·L<sup>-1</sup>. El Cd está por debajo del límite de detección en todas las muestras, y solo una muestra supera el límite para Zn, con 0,4 mg·L<sup>-1</sup>. Los máximos valores de Pb, Sb y As son 0,4 µg·L<sup>-1</sup>, 0,9 µg·L<sup>-1</sup> y 0,6 µg·L<sup>-1</sup>, respectivamente.

Finalmente, las muestras de suelos de referencia muestran niveles por debajo del límite de detección para Cd, Zn y Sb. Los valores de Fe oscilan entre 0,3 y 4,4 mg·L<sup>-1</sup>, el Pb entre 0,2 y 0,3 mg·L<sup>-1</sup>, mientras que el As presenta valores cercanos al límite de detección, con algunas muestras entre 0,3 y 0,4 µg·L<sup>-1</sup>.

De manera global, se observa que los mayores valores son de Zn, los valores promedios para las muestras de balsa son de 107,3·mg L<sup>-1</sup> y en las muestras de escombreras 114,1·mg L<sup>-1</sup>. Por otro lado, cabe destacar el valor promedio de Fe de las muestras de balsa, 58,3 mg·L<sup>-1</sup>.

MUESTRA	Tipo	Cd (mg·L <sup>-1</sup> )	Zn (mg·L <sup>-1</sup> )	Pb (mg·L <sup>-1</sup> )	Fe (mg·L <sup>-1</sup> )	Sb (µg·L <sup>-1</sup> )	As (µg·L <sup>-1</sup> )
EM 01	Balsa	0,3	0,3	0,6	0,1	<ld	<ld
EM 02		1,2	186,2	2,7	0,1	0,2	<ld
EM 10		0,9	135,5	2,0	174,6	1,1	0,4
EM 05	Escombrera	0,3	28,2	3,1	0,2	1,5	<ld
EM 07		2,4	212,6	2,5	0,2	6,1	<ld
EM 11		1,0	101,5	2,4	0,2	<ld	<ld
EM 03	Suelo contaminado	<ld	0,4	0,4	2,5	0,9	<ld
EM 04		<ld	<ld	0,3	1,7	<ld	<ld
EM 12		<ld	<ld	<ld	3,5	0,8	0,6
EM 14	Suelo de referencia	<ld	<ld	0,2	4,4	<ld	0,3
EM 15		<ld	<ld	0,5	4,1	<ld	0,4
EM 13		<ld	<ld	0,3	0,3	<ld	<ld

<ld: Valores por debajo del límite de detección.

Tabla 9. Contenido en EPTs solubles según el tipo de muestra en la mina de San Quintín.

En la Tabla 10 se muestran los resultados del análisis del contenido en Cd, Zn, Pb, Fe, Sb y As soluble medidos en los elutriados de las muestras de suelo de la mina de San Francisco Javier.

Respecto a las muestras de balsa los valores destacan los valores de Zn con valores de hasta 1.723 mg·L<sup>-1</sup>, por otro lado, el máximo valor de Fe se encuentra en este tipo de muestras, 46,1 mg·L<sup>-1</sup>. El Cd oscila entre 1,8 y 8,4 mg·L<sup>-1</sup>, respecto al Pb las muestras oscilan entre 1,6 y 2,2 mg·L<sup>-1</sup>. Por otro lado, el Sb tiene valores por debajo del límite de detección y el As tiene valores de entre 1,6 µg·L<sup>-1</sup> y 4,5 µg·L<sup>-1</sup>.

Respecto a las muestras de escombreras destacan de nuevo los valores de Zn con hasta 703,1 mg·L<sup>-1</sup>, por otro lado, el máximo valor de Fe es de 19,4 mg·L<sup>-1</sup> y los valores de Pb oscilan entre 1 y 3 mg·L<sup>-1</sup>, respecto al Cd, los valores varían entre 0,4 y 2,4 mg·L<sup>-1</sup>. En este tipo de muestras destaca el valor del As que llega hasta 47 µg·L<sup>-1</sup> sin embargo para el Sb algunas muestras están por debajo del límite de detección y las otras entre 0,8 y 3,9 µg·L<sup>-1</sup>.

Por otro lado, en las muestras de suelo contaminado todas las muestras están por debajo del límite de detección para el Cd y para el Zn solo hay una muestra que supera el límite de detección con un valor de 0,2 mg·L<sup>-1</sup>. Los valores máximos de Pb y Fe son de 1,2 y 0,2 mg·L<sup>-1</sup> respectivamente. Destacan los valores de As que oscilan entre 3,7 y 10,4 µg·L<sup>-1</sup> y una muestra que contiene hasta 7,9 µg·L<sup>-1</sup> de Sb.

Finalmente, las muestras de suelos de referencia presentan valores por debajo del límite de detección tanto para el Zn como para el Sb. Por otro lado, los valores de Cd, Pb, Fe y As son de 0,2·mg L<sup>-1</sup>, 0,4·mg L<sup>-1</sup>, 0,2·mg L<sup>-1</sup> y 0,5·µg L<sup>-1</sup>, respectivamente. En todas las muestras se observa que los mayores valores son de Zn, los valores promedios para las muestras de balsa

son de 1.266,6 mg·L<sup>-1</sup> y en las muestras de escombreras 292·mg L<sup>-1</sup>. Por otro lado, cabe destacar el valor promedio de Pb de las muestras de balsa, 2.025·mg L<sup>-1</sup>.

Muestra	Tipo	Cd (mg·L <sup>-1</sup> )	Zn (mg·L <sup>-1</sup> )	Pb (mg·L <sup>-1</sup> )	Fe (mg·L <sup>-1</sup> )	Sb (µg·L <sup>-1</sup> )	As (µg·L <sup>-1</sup> )
MI 1	Balsa	8,4	1.553,7	2,1	0,1	<ld	<ld
MI 4		1,8	402,3	1,6	46,1	<ld	1,6
MI 5		5,0	1.387,0	2,2	0,4	<ld	3,0
MI 6		7,4	1.723,2	2,2	0,2	<ld	4,5
MI 2	Escombrera	1,0	162,6	1,2	0,1	3,9	21,4
MI 3		0,9	218,7	3,0	19,4	<ld	3,1
MI 7		0,4	85,2	1,2	2,6	<ld	12,0
MI 8		2,4	703,1	1,0	15,1	0,8	47,0
MI 9	Suelo contaminado	<ld	<ld	0,8	0,1	<ld	3,7
MI 10		<ld	<ld	0,6	0,1	<ld	8,1
MI 11		<ld	<ld	1,2	0,2	1,0	9,8
MI 12		<ld	0,2	0,6	0,2	7,9	10,4
Blanco 1	Suelo de referencia	0,2	<ld	0,4	0,2	<ld	0,5
Blanco 3		0,2	<ld	0,4	0,2	<ld	0,5

<ld: Valores por debajo del límite de detección.

Tabla 10. Contenido en EPTs solubles según el tipo de muestra en la mina de San Francisco Javier.

## **5.6. Bioensayos de ecotoxicidad**

Los resultados del ensayo de toxicidad en plantas en las muestras de San Quintín (Tabla 11) muestran que la mortalidad es del 100 % en la muestra de balsa EM-10 para las tres especies estudiadas y de un 30 % en la muestra EM-2, para la especie *S. alba*. Para el resto de las muestras de balsa en las 3 especies las 10 semillas han germinado. Respecto a las muestras de escombreras, la muestra EM-7 presenta un 50 % de mortalidad para la especie *L. sativum*, en el resto de las muestras todas las semillas germinaron. En el caso de los suelos contaminados, los porcentajes de mortalidad son del 10 %, excepto para las muestras EM-3 para *S. alba* y EM-4 para *S. saccharatum* en las que no ha habido mortalidad. Finalmente, en los suelos de referencia la muestra EM-15 presentó un 60 % de mortalidad para *L. sativum*, un 30 % en la muestra EM-14 para *S. saccharatum*, y un 10 % en las muestras EM-13 y EM-14 para *S. alba*. En el resto de las muestras de suelos de referencia no se ha cuantificado mortalidad al haber germinado todas las semillas del ensayo.

MUEST.	TIPO	S. ALBA			L. SATIVUM			S. SACCHARATUM		
		Mort (%)	IG (%)	SO (%)	Mort (%)	IG (%)	SO (%)	Mort (%)	IG (%)	SO (%)
EM-1	Balsa	0	-45,2	0	0	-10,1	0	0	24,9	0
EM-2		30	93,0	-30	0	88,7	0	0	78,3	0
EM-10		100	-	-100	100	-	-100	100	-	-100
EM-5	Escombrera	0	-37,8	0	0	20,9	0	0	-34,1	0
EM-7		0	89,6	0	50	82,8	-50	0	72,6	0
EM-11		0	78,5	0	0	53,7	0	0	-4,9	0
EM-3	Suelo contaminado	0	-106,1	0	10	2,7	-10	10	44,9	-10
EM-4		10	-7,1	-10	10	-58,7	-10	0	-2,8	0
EM-12		10	28,7	-10	10	30,9	-10	10	-63,5	-10
EM-13		10	-62,8	-10	0	-18,5	0	0	5,9	0
EM-14	Suelo de referencia	10	-107,5	-10	0	-39,2	0	30	-46,3	-30
EM-15		0	-16,5	0	60	61,1	-60	0	-9,2	0

Tabla 11. Mortalidad en índice de crecimiento según el tipo de muestra para las especies *S. alba*, *L. sativum* y *S. saccharatum* en la mina de San Quintín.

Los resultados de inhibición en el crecimiento radicular (efectos crónicos) muestran que hay una estimulación en la muestra de suelo contaminado EM-3, mientras que la mayor inhibición se da en la muestra de balsa EM-2, con 93 %, ambas para la especie *S. alba*. Los valores negativos en los índices de inhibición sugieren que, en comparación con el sustrato de referencia, se ha producido una estimulación del crecimiento. Se ha observado que la germinación fue mayor que en el suelo de referencia para la especie *Sinapis alba* en las muestras EM-1, EM-3, EM-4, EM-5, EM-13, EM-14 y EM-15; para *Lepidium sativum* en las muestras EM-1, EM-4, EM-13 y EM-14; y para *Sorghum saccharatum* en las muestras EM-4, EM-5, EM-11, EM-12, EM-14 y EM-15 (Tabla 11).

En las muestras de balsa, *S. alba* presentó su mayor inhibición en la muestra EM-2 con un 93 %, mientras que *L. sativum* también mostró un valor elevado de inhibición en esta misma muestra, alcanzando un 88,7 %. En el caso de *S. saccharatum*, los valores registrados fueron de 24,9 % en la muestra EM-1 y 78,3 % en EM-2.

Para las muestras provenientes de escombrera, *S. alba* alcanzó un 78,5 % de inhibición en EM-11 y un 89,6 % en EM-7. Por su parte, *L. sativum* presentó valores de 20,9 % en EM-5, 53,7 % en EM-11 y 82,8 % en EM-7. En el caso de *S. saccharatum*, la muestra EM-7 registró un 72,6 % de inhibición.

En lo que respecta a las muestras de suelo contaminado, *S. alba* mostró un 28,7 % de inhibición en la muestra EM-12, mientras que *L. sativum* obtuvo un 2,7 % en EM-3 y un 30,9 % en EM-12. Para *S. saccharatum*, se registró un 44,9 % en la muestra EM-3.

Finalmente, en las muestras de suelo de referencia, *L. sativum* alcanzó un valor de 61,1 % de inhibición del crecimiento radicular en EM-15 y *S. saccharatum* obtuvo un 5,9 % en la muestra EM-13 (Tabla 11).

Estos resultados sugieren que la respuesta en la germinación y crecimiento radicular varía significativamente según la especie vegetal y el tipo de muestra analizada. Mientras algunas muestras, especialmente las procedentes de suelos contaminados mostraron estimulación en el crecimiento de las raíces en relación con el suelo de referencia, otras como las procedentes de balsas de estériles y escombreras evidenciaron altos niveles de inhibición, particularmente en la muestra EM-2.

Además de la mortalidad y la inhibición en el crecimiento radicular, se ha evaluado el índice de supervivencia (Tabla 11). Los valores de este índice permiten establecer una relación entre la mortalidad de las especies expuestas y los niveles de inhibición observados previamente. En las muestras de balsa, se observaron los mayores efectos sobre la supervivencia. *S. alba* mostró una mortalidad del 30 % en la muestra EM-2 y del 100 % en EM-10. Esta tendencia coincide con los altos niveles de inhibición registrados previamente, especialmente en EM-2, donde la inhibición alcanzó el 93 %. Asimismo, *L. sativum* y *S. saccharatum* presentaron una mortalidad total (100 %) en la muestra EM-10, indicando un efecto tóxico severo en dicha muestra. El resto de las muestras de balsa no presentaron mortalidad, con una supervivencia del 100 %.

En las muestras procedentes de escombreras, sólo *L. sativum* mostró una disminución en la supervivencia, con un 50 % de mortalidad en la muestra EM-7, lo que resulta coherente con los niveles de inhibición observados en esta muestra, donde también se registraron porcentajes elevados para esta especie. Las demás especies en estas muestras no mostraron mortalidad.

Respecto a las muestras de suelo contaminado, se identificaron pérdidas de supervivencia moderadas. *S. alba* presentó un 10 % de mortalidad en las muestras EM-4 y EM-12, mientras que *L. sativum* mostró el mismo porcentaje en EM-3, EM-4 y EM-12. *S. saccharatum* también evidenció un 10 % de mortalidad en EM-3 y EM-12. Estos valores, aunque bajos, reflejan un efecto subletal consistente con los niveles de inhibición observados en esas mismas muestras, donde se registraron tanto estimulaciones como inhibiciones en función de la especie.

Finalmente, en las muestras de suelo de referencia, también se detectaron algunos niveles de mortalidad. *S. alba* presentó un 10 % de mortalidad en EM-13 y EM-14; *L. sativum* alcanzó un 60 % de mortalidad en EM-15; y *S. saccharatum* un 30 % en EM-14. En conjunto, estos resultados reflejan que los efectos tóxicos más severos se concentran en las muestras de balsa y se podría decir que especialmente en *S. alba* es más sensible que el resto de las especies.

En el caso de la mina San Francisco Javier, los resultados del ensayo de toxicidad en plantas (Tabla 12) revelan una alta toxicidad asociada a las muestras de balsa y escombrera, donde se ha determinado una mortalidad del 100 % en todas las especies analizadas: *Sinapis alba*, *Lepidium sativum* y *Sorghum saccharatum*. Sin embargo, se observaron algunas excepciones: en la muestra de escombrera MI-2, la mortalidad de *S. alba* fue del 50 %, mientras que en la muestra MI-7 no se registró mortalidad en *L. sativum*. Por el contrario, las muestras de suelo contaminado y de referencia mostraron una mortalidad más baja, limitada al 10 % en las tres especies.

MUEST.	TIPO	S. ALBA			L. SATIVUM			S. SACCHARAT		
		Mort. (%)	IG (%)	SO (%)	Mort. (%)	IG (%)	SO (%)	Mort. (%)	IG (%)	SO (%)
MI-1	Balsa	100	-	-100	100	-	-100	100	-	-100
MI-4		100	-	-100	100	-	-100	100	-	-100
MI-5		100	-	-100	100	-	-100	100	-	-100
MI-6		100	-	-100	100	-	-100	100	-	-100
MI-2	Escombrera	50	95,4	-50	100	-	-100	100	-	-100
MI-3		100	-	-100	100	-	-100	100	-	-100
MI-7		100	-	-100	0	92,9	0	100	-	-100
MI-8		100	-	-100	100	-	-100	100	-	-100
MI-9	Suelo contaminado	0	-30,5	0	10	-28,2	-10	10	-16,3	-10
MI-10		0	-69,7	0	10	-51,2	-10	20	-36,8	-20
MI-11		0	-36,6	0	10	16,2	-10	10	-25,5	-10
MI-12		10	28,1	-10	0	42,1	0	0	46,7	0
BLAN. 1	Suelo de referencia	10	19,3	-10	0	-3,1	0	10	21,0	-10
BLAN. 3		0	50,0	0	0	47,3	0	10	54,0	-10

Tabla 12. Mortalidad en índice de crecimiento según el tipo de muestra para las especies *S. alba*, *L. sativum* y *S. saccharatum* en la mina de San Francisco Javier.

En cuanto a la inhibición del crecimiento radicular, se observaron respuestas diferentes según el tipo de suelo y especie. La mayor estimulación del crecimiento se registró en la muestra de suelo contaminado MI-10, con un índice de inhibición de -69,7 % para *S. alba*, lo que implica una germinación superior a la del sustrato de referencia. Por otro lado, la mayor inhibición se presentó en la muestra de escombrera MI-2, con un 95,4 %, también en *S. alba*, lo que coincide con el elevado índice de mortalidad observado previamente para esta muestra. Lo igual que en San Quintín, se han cuantificado varios valores negativos en los índices de inhibición en diferentes muestras, indicando estimulación del crecimiento en relación con el suelo de referencia. Esto refuerza la hipótesis de que en estos suelos contaminados se puede generar una respuesta adaptativa en algunas especies.

Analizando los resultados de inhibición por especie y tipo de suelo, se observa que, en las muestras de escombrera, *S. alba* alcanzó un 95,4 % de inhibición en MI-2, mientras que *L. sativum* mostró un 92,9 % en MI-7. En las muestras de suelo contaminado, *S. alba* presentó un 28,1 % en MI-12; *L. sativum*, un 16,2 % en MI-11 y un 42,1 % en MI-12; y *S. saccharatum* un 46,7 % también en MI-12. Por último, en los suelos de referencia, los índices de inhibición

oscilaron entre un 19,3 % y un 54 %, con valores más elevados en Blanco 3 para *S. alba* y *S. saccharatum*.

Los valores del índice de supervivencia en las muestras de balsa y escombrera fueron del -100 % para todas las especies, con excepción de MI-2, donde *S. alba* tuvo una supervivencia del 50 %, y MI-7, donde *L. sativum* mostró supervivencia completa. En las muestras de suelo contaminado, se observaron pérdidas moderadas de supervivencia: *S. alba* presentó un -10 % en MI-12; *L. sativum*, un -10 % en MI-9, MI-10 y MI-11; mientras que *S. saccharatum* alcanzó un -20 % en MI-10 y un -10 % en MI-9 y MI-11. En los suelos de referencia también se detectaron pequeñas pérdidas: *S. alba* mostró un -10 % en Blanco 1 y *S. saccharatum* presentó un -10 % tanto en Blanco 1 como en Blanco 3.

El resto de las muestras de referencia mantuvo una supervivencia del 100 %. En conjunto, estos resultados reflejan que los efectos tóxicos más severos se concentran en las muestras de balsa y escombrera, especialmente en *S. alba* y *L. sativum*, que mostraron los mayores niveles de inhibición y mortalidad. No obstante, algunas muestras contaminadas y de referencia también provocaron respuestas subletales, lo que pone de manifiesto la complejidad de los factores que influyen en la toxicidad del suelo.

El ensayo de toxicidad Ostracodtoxkit F muestra una gran sensibilidad al contenido de EPTs, al contenido en sales solubles y a la acidez del medio. Respecto a la mina de San Quintín los resultados (Tabla 13) muestran porcentajes de mortalidad muy elevados obteniendo en todas las muestras de balsas y escombreras un 100 % de mortalidad. Por otro lado, las muestras de suelo contaminado EM-4 y las muestras de suelo de referencia (EM-13 y EM-14) presentan un 30 % de mortalidad y por lo tanto una menor toxicidad aguda para el organismo analizado. Respecto al resto de muestras, de menor a mayor mortalidad, tenemos: como suelos de referencia EM-12 (40 %) y EM-15 (70 %) y como suelo contaminado EM-3 (80 %).

Muestra	Tipo	Mort %	SO %	IC %
EM-1	Balsa	100	-100	-
EM-2		100	-100	-
EM-10		100	-100	-
EM-5	Escombrera	100	-100	-
EM-7		100	-100	-
EM-11		100	-100	-
EM-3	Suelo contaminado	80	-66,7	23,3
EM-4		30	-16,7	62,6
EM-12		40	-62,5	52,4
EM-13	Suelo de referencia	30	-12,5	67,7
EM-14		30	-12,5	67,7
EM-15		70	-33,3	60,0

Tabla 13. Mortalidad, índice de crecimiento e índice de supervivencia según el tipo de muestra para la especie *H. incongruens* en la mina de San Quintín.

Una vez evaluada la mortalidad aguda, expresada como % de mortalidad, se ha evaluado la inhibición del crecimiento como efecto subletal. Los resultados indican que la menor inhibición se registró en la muestra de suelo contaminado EM-3, con un 23,3 %, mientras que las mayores inhibiciones se observaron en los suelos de referencia EM-13 y EM-14, con un 67,7 %, lo que sugiere una respuesta adversa más pronunciada. En cuanto al resto de las muestras, se obtuvieron los siguientes valores, ordenados de menor a mayor inhibición: en los suelos contaminados, EM-12 presentó un 52,4 % y EM-4 un 62,6 %; mientras que el suelo de referencia EM-15 mostró un 60 % de inhibición.

Por otro lado, el índice de supervivencia refleja las diferencias según el tipo de muestra. Como se observa en la Tabla 13, todas las muestras procedentes de balsas y escombreras mostraron un índice de supervivencia del -100 %, lo que indica una ausencia total de supervivencia. En el resto de las muestras, los índices oscilaron entre un -12,5 % en los suelos de referencia (EM-13 y EM-14) y un -66,7 % en el suelo contaminado EM-3. Considerando los valores intermedios, se registraron los siguientes índices: en suelos contaminados, EM-12 con -62,5 % y EM-4 con -16,7 %; y en suelos de referencia, EM-15 con -33,3 %.

En el caso de la mina de San Francisco Javier, los resultados (Tabla 14) del ensayo reflejan una mortalidad aguda elevada, con un 100 % de mortalidad registrada en todas las muestras procedentes de balsas y escombreras. En contraste, las muestras de suelo de referencia (Blanco 1 y Blanco 3) mostraron una mortalidad del 30 %, lo que sugiere una menor toxicidad en comparación con los otros tipos de suelo. En cuanto a las muestras de suelo contaminado, se observaron valores intermedios de mortalidad, en orden ascendente: MI-11 (40 %), MI-10 (60 %), MI-9 (50 %) y MI-12 (70 %), reflejando distintos niveles de toxicidad dentro de esta categoría (Tabla 14.).

<b>Muestra</b>	<b>Tipo</b>	<b>Mort %</b>	<b>SO %</b>	<b>IC %</b>
<b>MI-1</b>	Balsa	100	-100	-
<b>MI-4</b>		100	-100	-
<b>MI-5</b>		100	-100	-
<b>MI-6</b>		100	-100	-
<b>MI-2</b>		100	-100	-
<b>MI-3</b>		Escombrera	100	-100
<b>MI-7</b>	100		-100	-
<b>MI-8</b>	100		-100	-
<b>MI-9</b>	50		-37,5	57,6
<b>MI-10</b>	Suelo contaminado	60	-50,0	43,5
<b>MI-11</b>		40	-25,0	57,6
<b>MI-12</b>		70	-62,5	28,0
<b>Blanco 1</b>	Suelo de referencia	30	-12,5	47,5
<b>Blanco 3</b>		30	-12,5	67,7

Tabla 14. Mortalidad, índice de crecimiento e índice de supervivencia según el tipo de muestra para la especie *H. Incongruens* en la mina de San Quintín.

Los resultados de la inhibición del crecimiento muestran que la menor inhibición se presenta en la muestra de suelo contaminado MI-12, con un 28 %. Por el contrario, la mayor inhibición en el crecimiento se observó en la muestra de suelo de referencia blanco 3, con un 67,7 %. En cuanto al resto de las muestras, los valores obtenidos, de menor a mayor inhibición en el crecimiento, fueron: MI-10 (43,5 %), Blanco 1 (47,5 %), y finalmente MI-9 y MI-11, ambos con un 57,6 %, todos correspondientes a suelos contaminados, salvo el segundo

Por último, el índice de supervivencia mostró diferencias según el tipo de muestra analizada. Tal como se observa en la Tabla 14, todas las muestras provenientes de balsas y escombreras presentaron un índice de supervivencia de -100 %, indicando una ausencia total de supervivencia en los organismos expuestos. En contraste, las muestras restantes presentaron valores negativos más bajos, con índices que oscilaron entre -12,5 % en los suelos de referencia (Blanco 1 y Blanco 3) y -62,5 % en el suelo contaminado MI-12, que registró el efecto más adverso dentro de esta categoría. Considerando los valores intermedios, los suelos contaminados presentaron los siguientes resultados: MI-10 (-50 %), MI-9 (-37,5 %) y MI-11 (-25 %), reflejando distintos grados de afectación subletal sobre la supervivencia del organismo indicador.

#### **5.6.1 Grado de toxicidad de los bioensayos**

Se han utilizado los índices de supervivencia para obtener el grado de toxicidad (Tabla 15) de las diferentes especies utilizadas en los bioensayos.

Respecto a la mina de San Quintín, los resultados muestran una clara tendencia en el grado de toxicidad según el tipo de muestra y el organismo evaluado. En cuanto a la fitotoxicidad, las muestras de balsa y escombreras son las que presentan los mayores niveles de toxicidad, destacándose la muestra de balsa EM-10, que mostró toxicidad alta (51-100 %) para todas las especies vegetales analizadas. La muestra de balsa EM-2 exhibió una toxicidad moderada (26-50 %) para *S. alba*, mientras que el resto de las balsas presentaron toxicidad baja (0-25 %). De manera similar, las escombreras evidenciaron un alto grado de toxicidad, con la excepción de la muestra EM-7, que mostró toxicidad moderada, y las demás con toxicidad baja. Por su parte, las muestras de suelos contaminados presentaron toxicidad baja para las especies vegetales evaluadas, salvo las muestras EM-3 y EM-12, que mostraron valores más altos, situándose entre un 51 y 100 % de toxicidad para algunas especies. Las muestras de suelos de referencia, en general, presentaron niveles bajos de toxicidad, con la excepción de la muestra EM-14, que mostró toxicidad moderada para *S. saccharatum*.

La evaluación mediante el bioensayo con *Heterocypris incongruens* confirmó esta tendencia, donde las muestras de balsa y escombreras también presentaron el mayor grado de toxicidad. Las muestras de suelo contaminado, como EM-4, y de suelos de referencia, como EM-13 y

EM-14, mostraron toxicidad baja (< 25 %), indicando una menor afectación para este organismo. Sin embargo, las muestras de suelo contaminado EM-3 y EM-12 evidenciaron una toxicidad alta (51-100 %), lo que coincide con los mayores niveles de fitotoxicidad observados en estas mismas muestras.

San Quintín		<i>S. alba</i>		<i>L. sativum</i>		<i>S. saccharatum</i>		<i>H. incongruens</i>		
Muestra	Tipo	SO%	Toxicidad	SO%	Toxicidad	SO%	Toxicidad	SO %	Toxicidad	
EM-1	Balsa	0	Baja	0	Baja	0	Baja	-100	Alta	
EM-2		-30	Moderada	0	Baja	0	Baja	-100		
EM-10		-100	Alta	-100	Alta	-100	Alta	-100		
EM-5	Escombrera	0	Baja	0	Baja	0	Baja	-100	Alta	
EM-7		0		-50	Moderada	0		-100		
EM-11		0		0	Baja	0		-100		
EM-3	Suelo contaminado	0	Baja	-10	Baja	-10	Baja	-66,7	Alta	
EM-4		-10		-10		0		-16,7	Baja	
EM-12		-10		-10		-10		-62,5	Alta	
EM-13	Suelo de referencia	-10	Baja	0	Baja	0	Baja	-12,5	Baja	
EM-14		-10		0		-30		Moderada		-12,5
EM-15		0		-60		Alta		0		Baja

Tabla 15. Grado de toxicidad según el tipo de muestra en la mina de San Quintín.

Respecto a la mina de San Francisco Javier, los resultados de los diferentes bioensayos (Tabla 16) muestran un patrón similar al observado en la mina de San Quintín, aunque con ciertas diferencias en la intensidad y distribución de la toxicidad. En cuanto a la fitotoxicidad, las muestras de balsas y escombreras en San Francisco Javier presentan los índices de toxicidad más elevados, alcanzando valores altos (51-100 %) para las tres especies vegetales evaluadas. Destacan las muestras de balsa MI-1, MI-4, MI-5 y MI-6, que registran toxicidad máxima para todas las especies. Entre las escombreras, la muestra MI-2 muestra toxicidad moderada para *S. alba*, mientras que la muestra MI-7 presenta toxicidad baja para *L. sativum*. Por otro lado, las muestras de suelo contaminado y de referencia en esta mina evidencian niveles de toxicidad bajos (2-25 %), con algunas excepciones: la muestra de suelo contaminado MI-9 presenta toxicidad moderada (26-50 %) y las muestras MI-10 y MI-12 muestran niveles altos de toxicidad (51-100 %) para ciertos organismos.

La evaluación con *Heterocypris incongruens* en San Francisco Javier refuerza esta tendencia. Las muestras de balsa y escombreras muestran un índice de toxicidad alto, con mortalidad del 100 %, mientras que los suelos contaminados y de referencia presentan toxicidad menor, con porcentajes variables que oscilan entre bajo y alto grado de toxicidad, dependiendo de la muestra. Por ejemplo, en suelo contaminado, la mortalidad del ostrácodo varía desde baja (-25 % en MI-11) hasta alta (-62,5 % en MI-12).

San Francisco		<i>S. alba</i>		<i>L. sativum</i>		<i>S. saccharatum</i>		<i>H. incongruens</i>	
Muestra	Tipo	SO%	Toxicidad	SO%	Toxicidad	SO%	Toxicidad	SO %	Toxicidad
MI-1	Balsa	-100	Alta	-100	Alta	-100	Alta	-100	Alta
MI-4		-100		-100		-100			
MI-5		-100		-100		-100			
MI-6		-100		-100		-100			
MI-2	Escombrera	-50	Moderada	-100	Alta	-100	Alta	-100	Alta
MI-3		-100	Alta	-100		-100			
MI-7		-100		0		Baja		-100	
MI-8		-100		-100		Alta		-100	
MI-9	Suelo contaminado	0	Baja	-10	Baja	-10	Baja	-37,5	Moderada
MI-10		0		-10		-20		-50	
MI-11		0		-10		-10		-25	Baja
MI-12		-10		0		0		0	-62,5
Blanco 1	Suelo de referencia	-10	Baja	0	Baja	-10	Baja	-12,5	Baja
Blanco 3		0		0		-10		-12,5	

Tabla 16. Grados de toxicidad según el tipo de muestra en la mina de San Francisco Javier.

### **5.7. Resultados del análisis estadístico**

Se realizaron dos análisis de correlación con Statgraphics 19-X64 usando datos de caracterización mineralógica y de EPTs totales, así como de EPTs mayoritarios, solubles y mortalidad de especies. Estas correlaciones se aplicaron a las minas de San Quintín y San Francisco Javier.

La matriz de correlaciones realizada considerando el contenido total en EPT y la composición mineralógica de las muestras de San Quintín (Figura7) muestra la correlación de la jarosita y yeso, fases típicas del DAM, éstas están positivamente correlacionadas entre sí frente al Sb y Pb. La jarosita y yeso se forman en ambientes ácidos por la oxidación de sulfuros como pirita o galena, esto implica que la formación de estos minerales está asociada a ambientes donde el Sb y Pb están en concentraciones elevadas, ya que el Pb y Sb pueden ser capturados en fases secundarias como jarosita. Por otro lado, el Sb frente al S, manifiestan coeficientes de 0,7, tanto el Sb como el S están presentes en sulfuros, además el S también puede estar en forma de sulfatos como la jarosita, cuando estos se oxidan se liberan simultáneamente, en ambientes afectados por DAM, la oxidación de sulfuros y sulfatos libera EPTs y aumenta la solubilidad de Sb, por eso donde hay más S es probable encontrar concentraciones de Sb.

El cuarzo presenta una correlación negativa con el Zn ( $r = -0,85$ ), lo que indica que, a menor contenido de cuarzo, mayor es la concentración de Zn, y viceversa. Esto puede explicarse por la alta resistencia del cuarzo a la alteración química, lo que lo hace prevalecer en zonas poco afectadas por procesos de oxidación. En cambio, el Zn se encuentra comúnmente en sulfuros, que al oxidarse en ambientes afectados por DAM liberan este elemento al medio. Así, en

zonas con alto contenido de Zn, la roca original ha sido alterada. Del mismo modo, la correlación negativa entre cuarzo y Pb ( $r = -0,82$ ) sugiere un comportamiento similar. El Pb, presente principalmente en minerales como la galena, se libera también por oxidación de sulfuros, contribuyendo a la movilización de EPTs y a la alteración del sustrato original.

También se observa que elementos como el S, K, Ca, Fe y Zn, que pueden estar relacionados con el DAM, presentan una correlación positiva con el Sb y Pb, mientras que muestran una correlación negativa con el As. El Sb y el Pb suelen encontrarse en minerales como la galena, mientras que el Fe y el Zn están presentes en minerales sulfurados como la piritita y la esfalerita, por lo que su liberación está asociada a la oxidación de sulfuros. Por su parte, el Ca y el K provienen de minerales de la roca encajante, lo que sugiere una movilización conjunta con los EPTs. Los feldespatos, al sufrir hidrólisis, se transforman en minerales de arcilla, lo cual explica su correlación con el Al y los filosilicatos. Esto se debe a que, durante la alteración de los feldespatos, se libera Al que posteriormente se incorpora en las arcillas. Además, se observa una correlación positiva con el Cd, probablemente porque los EPTs pueden quedar adsorbidos a los minerales de arcilla.

En ambientes ácidos y oxidantes, el As puede mobilizarse fácilmente; sin embargo, también puede ser inmovilizado por óxidos de Fe. Esto sugiere que, a mayor contenido de Fe, mayor capacidad de retención de As en forma de complejos. La correlación observada entre el Ca y el yeso puede explicarse porque este mineral podría representar la principal fuente de Ca en el sistema, al formarse como producto secundario del DAM.

Finalmente, la correlación del Fe con minerales secundarios como el hematites y la jarosita indica que el Fe liberado está siendo reincorporado en fases minerales características de ambientes ácidos y oxidantes.

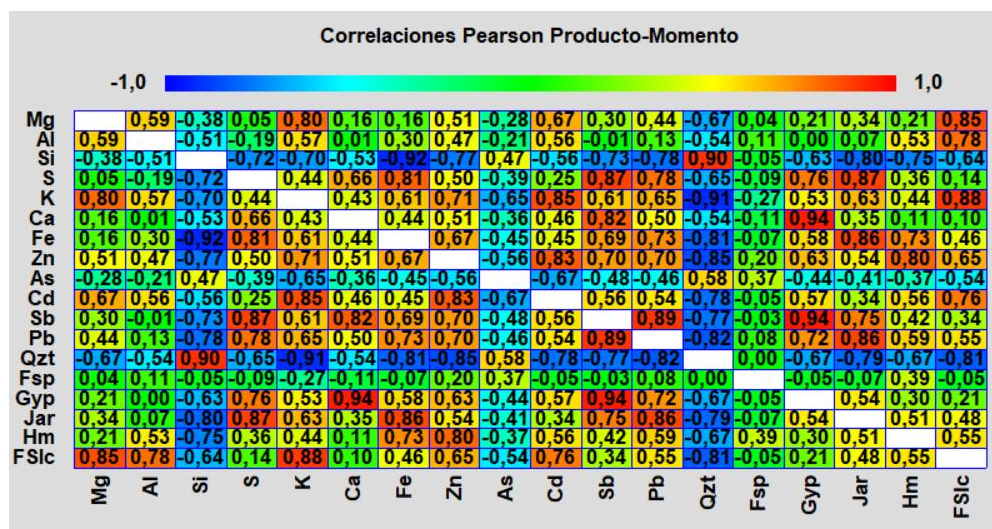


Figura 7. Matriz de correlación de Pearson de la caracterización mineralógica y los EPTs totales en la mina de San Quintín.

Respecto a las correlaciones de la caracterización mineralógica y los EPTs totales en la mina de San Francisco Javier (Figura 8), se observa una alta correlación entre el Sb y el As, con un coeficiente de 0,94. Ambos elementos tienen su origen en la mineralización de sulfuros y, durante los procesos de DAM, pueden movilizarse conjuntamente.

La jarosita, goethita y yeso, fases secundarias típicas del DAM, están positivamente correlacionadas entre sí, con coeficientes de 0,91, 0,85 y 0,80, respectivamente. Sin embargo, el Si y el K, elementos presentes en la roca encajante, están negativamente correlacionados con estos minerales. Estas fases secundarias se forman en ambientes ácidos y oxidantes, como resultado de la oxidación de sulfuros, lo que sugiere un impacto ambiental asociado al DAM. Por otro lado, el Si y el K, al estar asociados a la roca encajante, indican zonas que no están fuertemente alteradas por procesos de DAM; por ello, en estas áreas no se observa una formación significativa de jarosita, goethita ni yeso. En zonas altamente alteradas por el DAM, el K liberado por la alteración de feldespatos puede incorporarse a la jarosita. No obstante, la correlación entre el K y el S es inversa, lo cual puede explicarse porque el K liberado en el medio puede ser lixiviado, disminuyendo su presencia en los sólidos.

En zonas poco alteradas aún hay presencia de feldespato potásico, pero no de jarosita. En cambio, en áreas fuertemente afectadas, los feldespatos desaparecen y el K liberado pasa a formar parte de la jarosita. Además, la jarosita también está correlacionada con el Fe y el As. La jarosita es un mineral de Fe, ya que contiene  $Fe^{3+}$  como componente estructural principal. Por otro lado, el As puede ser inmovilizado parcialmente en presencia de jarosita. Entre los elementos traza, destaca la relación Cd-Zn, ya que comparten una misma fase mineral de origen y presentan patrones similares de movilización.

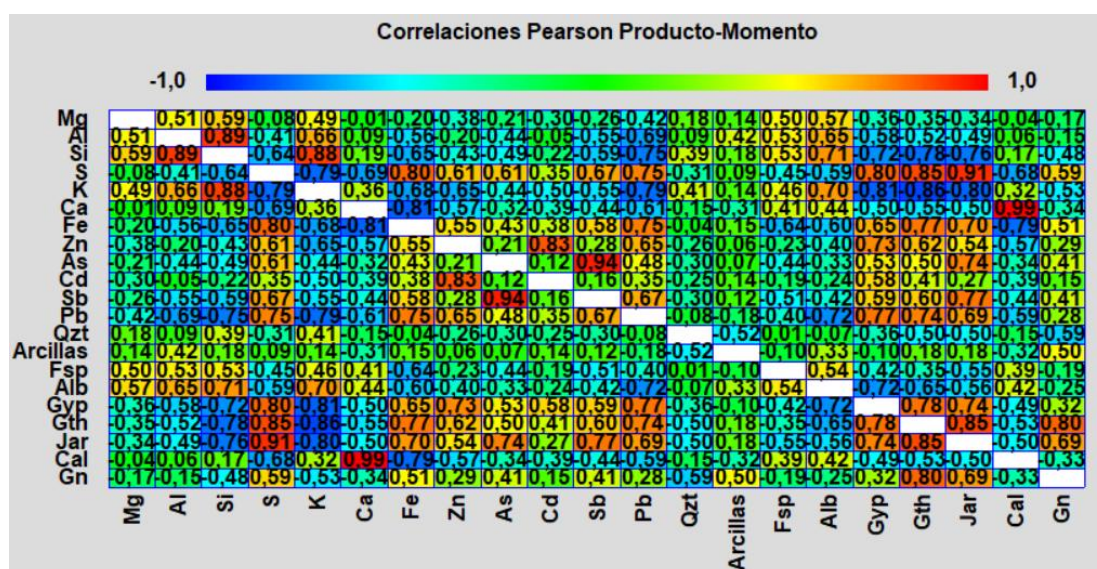


Figura 8. Matriz de correlación de Pearson de la caracterización mineralógica y los EPTs totales en la mina de San Francisco Javier.

Respecto a las correlaciones entre los EPTs totales mayoritarios, EPTs solubles, los resultados de mortalidad en las distintas especies, pH y CE en la mina de San Quintín (Figura 9), se observa una asociación positiva entre la mortalidad de las especies *S. alba*, *L. sativum* y *S. saccharatum* con las concentraciones de Fe y S, presentando coeficientes de 0,95, 0,78 y 0,96 para el Fe, y 0,86, 0,62 y 0,71 para el S, respectivamente. En ambientes afectados por DAM, el Fe y el S pueden encontrarse en formas solubles. La presencia de sulfatos secundarios como jarosita y yeso indican que los sulfuros ya han sido oxidados, generando previamente condiciones ácidas. En este ambiente, el Fe sigue contribuyendo a mantener la acidez y favorece la movilidad de los EPTs, lo que se refleja en la elevada mortalidad de las distintas especies.

Por otro lado, se evidencia una correlación positiva entre el contenido de Pb, Zn y Cd con el porcentaje de mortalidad de *H. incongruens*. Estos EPTs se movilizan fácilmente en ambientes de pH bajo generados por el DAM, permanecen en forma soluble y biodisponible, lo que aumenta su toxicidad. En cambio, *H. incongruens* no presenta correlación significativa con Fe y S, pero sí con Pb (0,78). Cabe destacar que los metaloides As y Sb no presentan una correlación destacable con los bioensayos de toxicidad, lo que podría estar relacionado con su menor biodisponibilidad o formas menos tóxicas en las condiciones del sitio.

La correlación entre Zn y Cd presenta un coeficiente de 0,93, lo cual es esperable ya que ambos elementos se liberan conjuntamente durante la oxidación de sulfuros, y son altamente móviles en condiciones ácidas.

Además, la mortalidad de todas las especies analizadas muestra una correlación positiva con el S, lo que indica la presencia de ambientes ácidos, donde hay mayor movilidad de EPTs como Cd, Pb, Fe y Sb, reforzando su relación con la toxicidad observada. Por otro lado, Pb, S y K presentan una correlación negativa con el Si, con coeficientes de -0,78, -0,72 y -0,70, respectivamente. El Si no se moviliza fácilmente en condiciones ácidas; por tanto, en zonas donde aumentan los niveles de Pb y S (asociados a la oxidación de galena y otros sulfuros), se produce una disminución del pH y una liberación de K desde minerales alterados como el feldespato potásico. Asimismo, *H. incongruens* presenta una correlación negativa frente al Si de -0,66. Esto sugiere que en ambientes más ácidos hay menor contenido de Si y mayor movilidad de EPTs, lo que incrementa la mortalidad.

Finalmente, se observa una correlación negativa entre el pH y las concentraciones de As, Sb, Fe, Pb, Zn, Cd, Ca, K y S, así como con la mortalidad observada en los bioensayos. Por el contrario, estos elementos muestran correlaciones positivas con la CE. En ambientes afectados por DAM, la oxidación de sulfuros genera iones H<sup>+</sup>, disminuyendo el pH y aumentando la solubilidad de los EPTs. Además, la disolución de minerales secundarios libera

elementos como Ca, K y S (en forma de sulfatos), lo cual incrementa la toxicidad para los organismos. Por lo tanto, en ambientes con bajo pH y alta CE, la biodisponibilidad de EPTs es elevada, lo que se traduce en una mayor toxicidad para las especies evaluadas.

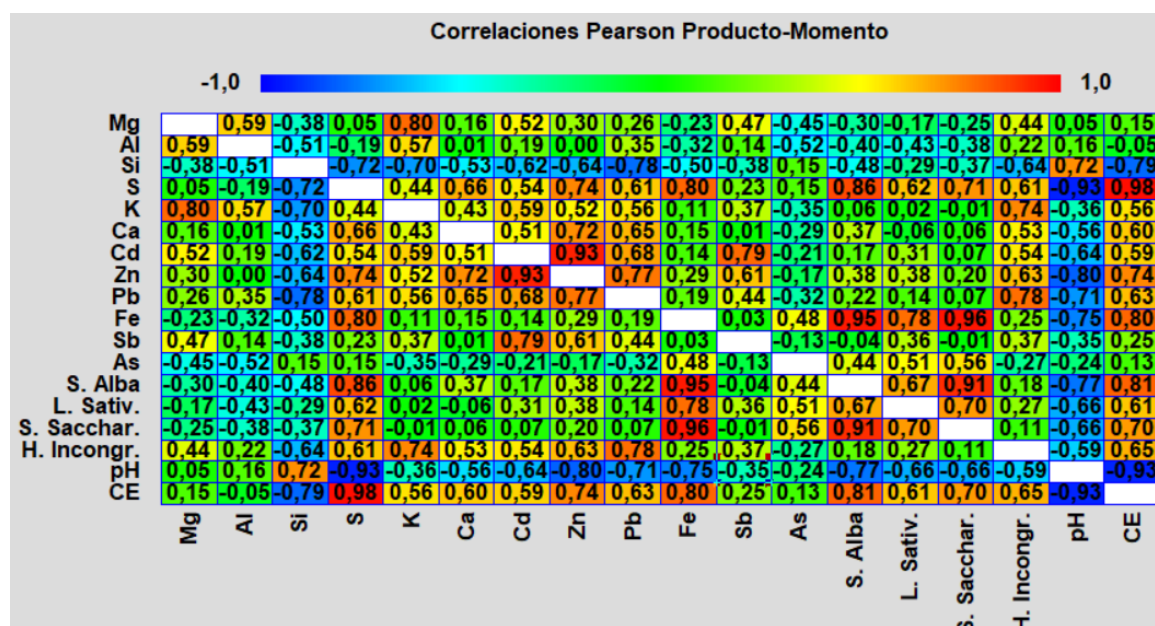


Figura 9. Matriz de correlación de Pearson de los EPTs totales mayoritarios, de los EPTs solubles, de la mortalidad en los ensayos de ecotoxicidad, pH y CE en la mina de San Quintín.

Respecto a las correlaciones entre los EPTs totales mayoritarios, los EPTs solubles y la mortalidad de las especies estudiadas, el pH y CE en la mina de San Francisco Javier (Figura 10), se observa una fuerte correlación de *S. alba*, *L. sativum*, *S. saccharatum* y *H. incongruens* frente al K, con coeficientes de 0,87, 0,80, 0,91 y 0,89, respectivamente. Asimismo, destaca la elevada correlación entre Zn y Cd, con un coeficiente de 0,98, lo que refleja su origen mineral común y su comportamiento similar en medios ácidos. También se observa una fuerte correlación entre el Si y el Al (0,89), y entre el K y el Si (0,88), lo que indica su presencia en minerales silicatados de la roca encajante. Cabe destacar la elevada correlación que existe entre la mortalidad de las diferentes especies entre sí.

El contenido de S se relaciona directamente con la mortalidad de *S. alba*, *S. saccharatum*, *L. sativum* y *H. incongruens*. Según la composición mineralógica el S está presente principalmente en forma de sulfatos como jarosita o yeso, lo que indica una oxidación previa de los sulfuros originales. La alta solubilidad de estos sulfatos facilita la liberación de EPTs al medio, intensificando los procesos asociados al DAM. Esta acidificación incrementa la solubilidad de los EPTs, aumentando su biodisponibilidad y, en consecuencia, la toxicidad para las especies estudiadas. Sin embargo, en este caso no se observan correlaciones significativas con el Fe, posiblemente debido a la formación de óxidos de Fe que inmovilizan al elemento. Por otro lado, el Si y el K, elementos comunes en minerales de la roca encajante, muestran correlaciones negativas con la mortalidad de las especies. Estos elementos son

propios de rocas silíceas y no presentan toxicidad directa respecto a las concentraciones en las que aparecen, explicando la menor mortalidad observada. Cabe destacar que los bioensayos aplicados son sensibles a la presencia de EPTs, aunque muestran baja respuesta frente a As y Sb, posiblemente debido a su baja movilidad en condiciones ácidas y oxidantes.

La correlación negativa entre el pH y elementos típicos del DAM (As, Sb, Fe, Pb, Zn, Cd y S), así como con la mortalidad de las especies, sugiere que las condiciones más ácidas favorecen la liberación de EPTs, aumentando su disponibilidad en solución y su toxicidad. En contraste, Ca y K presentan una correlación positiva con el pH, lo cual indica que su presencia está más asociada a ambientes menos alterados, posiblemente por la disolución parcial de minerales de la roca encajante, como feldspatos o carbonatos. Finalmente, la conductividad eléctrica muestra una fuerte correlación positiva con la mortalidad, así como con elementos como Cd y Zn, lo que refleja su alta solubilidad en condiciones ácidas. Por el contrario, Ca y K presentan correlaciones negativas con la CE, lo cual puede deberse a su menor movilidad en ambientes afectados por DAM y a su posible incorporación en fases secundarias, como yeso o jarosita, lo que reduce su concentración en solución.

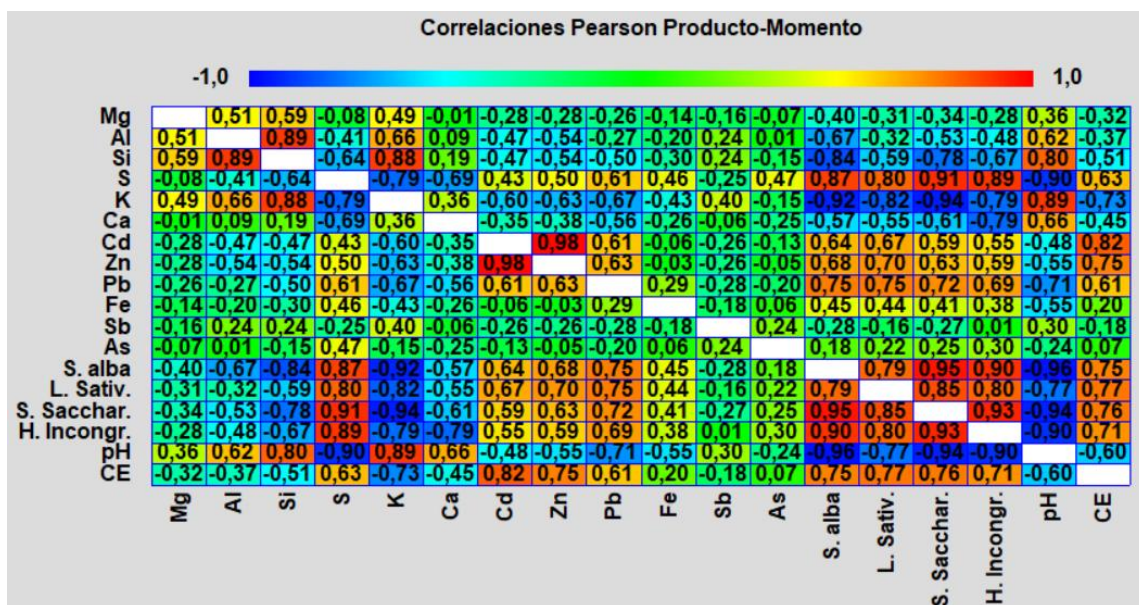


Figura 10. Matriz de correlación de Pearson de los EPTs totales mayoritarios, de los EPTs solubles, de la mortalidad en los ensayos de ecotoxicidad, pH y CE en la mina de San Francisco Javier.

## 6. DISCUSIÓN

Los valores de pH oscilaron entre 2,6 y 5,9 en la mina de San Quintín y entre 5,5 y 6,8 en la mina de San Francisco Javier, respecto a la CE vario entre  $30 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  y  $4840 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  y entre  $130 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  y  $17900 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  respectivamente. Ferri-Moreno et al. (2023) describió similares valores de pH entre 2,0 y 6,5, en San Quintín este y 5,1 en el Zona oeste y en cuanto a los valores de CE, San Quintín describió valores promedio de  $2380 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Garcia-Lorenzo et al. (2009) describió valores medios de pH de en torno a 6 con mínimos de 2,1 y valores de CE de entre  $1.000\text{-}56.200 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  en muestras de la Sierra Minera. Estos valores bajos de pH y por lo tanto pH ácidos favorecen la movilidad de EPTs ya que la capacidad de adsorción disminuye. Por otro lado, los valores elevados de CE en ambas minas, sobre todo la mina de San Francisco favorecen el incremento de la movilidad de EPTs como Pb, Zn, Cu o Hg, e inmovilizando As y Sb. Los resultados obtenidos sugieren que las muestras con pH más bajo corresponder con las muestras de mayor CE.

Los contenidos en los EPTs de ambas zonas muestran un rango de valores con cierta variabilidad (Figura 12). Se han realizado estas gráficas de cajas y bigotes de los elementos más representativos tanto mayoritarios como traza según el tipo de muestra en las distintas zonas.

Respecto a los elementos mayoritarios el contenido en S promedio en San Quintín ha sido de 3,4 % en muestras de balsa, 1,4 % en escombreras, 0,1 % en suelos contaminados y en suelos de referencia. En San Francisco Javier el valor promedio para balsas ha sido de 4,7 %, en escombreras de 5,4 %, en suelos contaminados 1,3 % y en suelos de referencia 0,1 %. Por otro lado, los valores promedio de Fe en la mina de San Quintín han sido de 5,2 % en balsas, 5,1 % en escombreras, 3,4 % en suelos contaminados y 3,5 % en suelos de referencia, mientras que en la mina de San Francisco han sido de 47,4 % para balsas, 46,8 % para escombreras, 27,3 % para suelo contaminado y 11,6 % para suelo de referencia.

Respecto a los elementos traza, el promedio de Pb en las muestras de balsa para la mina de San Quintín ha sido de  $22.400 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , en muestras de escombreras  $26733,3 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , en muestras de suelo contaminado de  $972,7 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  y en suelos de referencia  $81 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ . En la mina de San Francisco los valores promedio para el Pb en las muestras de balsa es de  $21.895 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , para escombreras  $13.823,8 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , para suelo contaminado  $3.838,8 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  y para el suelo de referencia  $296,5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ . En el caso del Mn los valores promedio en balsas para la mina de San Quintín han sido de  $130 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , en las muestras de escombrera  $240,1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , en las muestras de suelo contaminado  $471 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  y en los suelos de referencia  $477,7 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ . En la mina de San Francisco los valores promedio para las muestras de balsa han sido de  $3.049 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , en las muestras de escombrera  $6.007,8 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , en los suelos

contaminados  $6.372 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  y en los suelos de referencia  $429 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ . Finalmente, el Zn muestra valores promedio para la muestra de balsa en la mina de San Quintín de  $3.500 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , en muestras de escombrera  $4.800 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , en suelos contaminados  $490,7 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  y en suelos de referencia  $68 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ . En la mina de San Francisco los valores promedio para las balsas han sido de  $21.895 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , en escombreras  $14.249,5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , en suelos contaminados  $490,7 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  y en suelos de referencia  $81 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ . Garcia-Lorenzo et al. (2009) describió valores medios de Pb  $7,157 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,  $36 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  de Cd y  $1,452 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  de As en muestras de suelo en Sierra Minera.

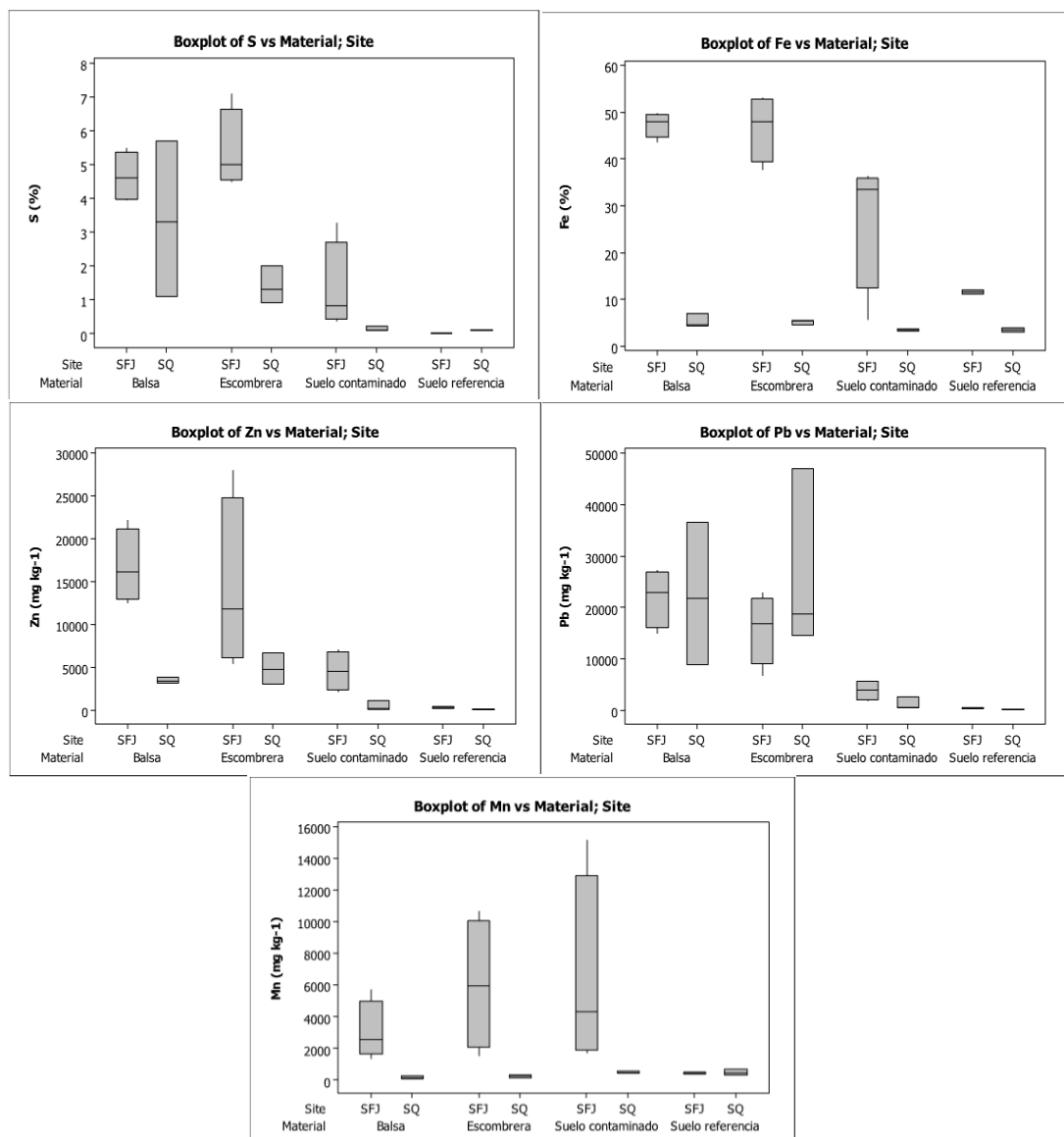


Figura 12. Gráficos de caja de bigotes de los elementos mayoritarios y traza más representativos según el tipo de muestra en los distintos distritos mineros.

Respecto a la composición mineralógica en la mina de San Quintín la mayoría de los casos, las muestras mostraron una composición mineral similar, compuesta principalmente por

cuarzo (35 %–80 %), filosilicatos (13 %–42 %), feldespatos (3 %–7 %), plagioclasa (2 %–7 %), yeso (4 %–22 %), jarosita (2 %–12 %) y, en menor medida, óxidos de hierro como hematites y también cerusita, como fases menores. En la mina de San Francisco las muestras mostraron una composición mineral similar, compuesta principalmente por cuarzo (19%–55 %), filosilicatos (24 %–50 %), feldespatos (3 %–9 %), plagioclasa (3 %–9 %), yeso (6 %–18 %), goethita (2 %–5 %), jarosita (2 %–9 %) y, en menor medida, óxidos de hierro como hematites; y sulfuros metálicos como la galena. Minerales como el cuarzo dificultan la capacidad de adsorción ya que la textura de estos suelos es más gruesa presentando una menor superficie específica, como vemos en ambos casos el mineral principal que conforma estos suelos es el cuarzo y en una medida mucho menor hay óxidos de Fe y Mn que son elementos importantes para la retención e inmovilización de los EPTs.

En el estudio de Ferri-Moreno et al. (2023) todas las muestras mostraron un bajo contenido de MO, con un valor promedio de 1,6 %. En este estudio en la mina de San Quintín se han obtenido valores promedios (Figura 13), para las muestras de balsa de 1,7 %, para las muestras de escombreras 3,5 %, en los suelos contaminados 3,5 % y en los suelos de referencia 2,8 %. En la mina de San Francisco, los porcentajes de MO son algo mayores con valores promedios en las muestras de balsa de 5 %, en las muestras de escombrera de 5,4, en los suelos contaminado 5,3 % y en los suelos de referencia 3,8 %. Como se observa en los gráficos de cajas y bigotes el porcentaje de MO en la mina de San Francisco Javier es mayor, sobre todo, en las muestras de balsa, suelo contaminado y suelo de referencia. La materia orgánica reacciona con los EPTs formando complejos que favorecen la solubilidad y disponibilidad de éstos en el medio.

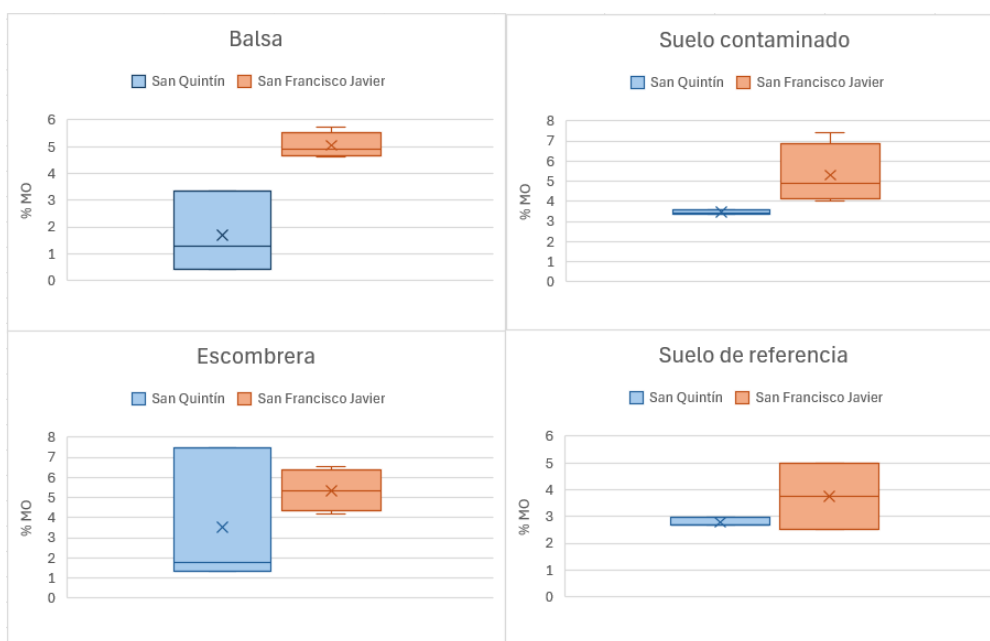


Figura 13. Gráficos de caja y bigotes del contenido en MO según el tipo de muestras en ambas minas.

Los EPTs solubles presentan concentraciones variables entre las minas de San Quintín y San Francisco Javier. El Zn ha sido el más abundante, con valores promedio significativamente mayores en San Francisco ( $1.267 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  en balsas y  $292 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  en escombreras) comparado con San Quintín ( $107 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  y  $114 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , respectivamente). El Fe también mostró concentraciones más elevadas en las balsas de San Francisco ( $58 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) frente a San Quintín ( $12 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ). En cuanto al Pb, los valores fueron similares en ambas minas, con ligeras variaciones entre balsas y escombreras ( $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ). El Cd presentó mayores concentraciones en San Francisco ( $6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) en balsas con respecto a San Quintín. Para el As, se detectaron concentraciones por debajo del límite de detección en San Quintín, mientras que en San Francisco se observaron niveles más altos, especialmente en escombreras ( $21 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ). Finalmente, el Sb fue más abundante en las escombreras de San Quintín ( $4 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ), y en San Francisco solo se detectó en escombreras ( $2,4 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )

En la mina de San Quintín los porcentajes de mortalidad de las distintas especies son más bajos en comparación con los de la mina de San Francisco Javier. En la mina de San Quintín el porcentaje medio de mortalidad para *S. alba* es de 43,3 %, para *L. sativum* y *S. saccharatum* es de 33,3 %. En escombreras no hay mortalidad para *S. alba* y *S. saccharatum* sin embargo, el valor promedio para *L. sativum* es de 16,7 %. En los suelos contaminados los porcentajes medios son de 6,7 % para *S. Alba*, 10 % para *L. sativum* y 6,7 % para *S. soccharatum*. En los suelos de referencia el promedio es de 6,7 % para *S. Alba*, 20 % para *L. sativum* y 10 % para *S. saccharatum*. Respecto a los valores medios para *H. incongruens* tanto en las muestras de balsa como en las de escombrera se muestra un 100% de mortalidad, en suelos contaminados un 50% y en suelos de referencia un 43 %.

En la mina de San Francisco Javier los porcentajes medios de mortalidad para *S. alba*, *L. sativum* y *S. saccharatum* son del 100 %, en escombreras el promedio para *S. Alba* es de 87,5 %, para *L. sativum* 75 % y para *S. saccharatum* 100 %. En los suelos contaminados los porcentajes medios son de 2,5 % para *S. Alba*, 7,5 % para *L. sativum* y 10 % para *S. soccharatum*. En los suelos de referencia el promedio es de 5 % para *S. Alba*, 10 % para *S. saccharatum* y no hay mortalidad para *L. sativum*. Respecto a los valores medios para *H. incongruens* tanto en las muestras de balsa como en las de escombrera se muestra un 100% de mortalidad, en suelos contaminados un 55% y en suelos de referencia un 30 %. En el estudio de Garcia-Lorenzo et al. (2009) llevado a cabo en Sierra Minera los datos de mortalidad de *H. incongruens* para las 26 muestras de sedimento mostraron una mortalidad del 100 % en los ostrácodos. En las tres muestras de sedimento de su estudio, los índices de mortalidad oscilaron entre más del 50 % y el 70 %.

A partir del índice de supervivencia se obtuvo el grado de toxicidad de los diferentes tipos de muestras en las 3 especies vegetales obteniendo en general una toxicidad baja en todos los tipos de muestras excepto en una muestra de balsa en el que se obtuvo una toxicidad alta para todas las especies. Sin embargo, para la especie *H. Incongruens* se obtuvo una toxicidad alta para las muestras de balsa y escombreras y entre alta y baja para las muestras de suelo contaminado y de referencia. Respecto a la mina de San Francisco la toxicidad ha sido alta para las muestras de balsa y escombreras en todas las 4 especies, para las muestras de suelos contaminados y suelos de referencia la toxicidad en general ha sido baja.

Todos estos resultados obtenidos en los distritos mineros de San Quintín y San Francisco Javier, evidencian un escenario de DAM, donde los parámetros fisicoquímicos, la mineralogía secundaria y la movilidad de los EPTs están fuertemente relacionados entre sí. Los valores de pH ácidos, especialmente en San Quintín (2,6-5,9) favorecen la movilidad de los EPTs como Fe, Pb, Zn, Cd, As y Sb, como se observa en la correlación negativa entre estos elementos, potenciando la biodisponibilidad de los contaminantes. Los valores altos de CE, particularmente en San Francisco Javier (hasta 17.900  $\mu\text{S cm}^{-1}$ ), reflejan una alta carga de sales solubles en disolución, lo que contribuye a la movilidad de metales como Zn, Cd y Pb, y se correlaciona positivamente con la mortalidad en los bioensayos, especialmente con *H. incongruens*. De manera similar, García-Lorenzo et al. (2009) describió en su estudio que la mortalidad de ostrácodos presenta una correlación positiva con la CE y negativa con Ph.

Desde el punto de vista mineralógico, en ambos distritos predomina en cuarzo, filosilicatos, feldespatos, yeso y fases secundarias como jarosita y hematites, típicas del DAM. La presencia de jarosita se asocia con altos contenidos de Fe, S, Pb y As y muestra una fuerte correlación con éstos. La jarosita también contiene en su estructura K. Por otro lado, la baja proporción de óxidos de Fe y de filosilicatos, junto con una textura gruesa dominada por cuarzo, limita la capacidad de adsorción de los EPTs, intensificando su movilidad. Los filosilicatos y feldespatos, a través de procesos de alteración, contribuyen a la formación de minerales secundarios. Además, el Al y el Cd muestran correlaciones positivas con estos lo que sugiere la posible adsorción de algunos EPTs por los minerales de la arcilla. Por otro lado, el bajo contenido de galena en ambas minas nos reflejan que no quedan apenas sulfuros originales.

Los resultados geoquímicos muestran concentraciones elevadas, concretamente en elementos como Pb, Zn y Fe en las balsas y escombreras, especialmente en San Francisco Javier, donde también se observan los mayores niveles de toxicidad y Fe-S marcan mucho esta toxicidad relacionada con el DAM. Esta diferencia entre ambas zonas puede explicarse por la mayor concentración de MO, que podría estar formando complejos solubles con los

metales, facilitando su disponibilidad en el medio. Martin Crespo et al. (2009) describe que el Pb y Zn los elementos que presentan mayores concentraciones en las balsas de San Quintín. El contenido en Pb de la mayoría de las muestras se sitúa entre 1-2%, con 2 muestras en torno al 2,4% en peso, mientras que el Zn muestra valores entre 0,1-1,4%

Los bioensayos muestran una elevada toxicidad en San Francisco en balsas y escombreras, mientras que, en San Quintín, aunque también se ha registrado toxicidad en los bioensayos aplicados, han sido menos severos, particularmente para las especies vegetales. La alta correlación entre Fe, S, Pb, Zn, Cd y la mortalidad en bioensayos refleja estos resultados. La especie *H. incongruens*, al estar en contacto directo con el medio acuoso, muestra una mayor sensibilidad. Lopes et al. (2025) describió valores similares, observó que los microcrustáceos, en este caso *Ceriodaphnia dubia*, fue el grupo más afectado entre los organismos analizados, con valores de las concentraciones más bajas presentes en el 60,5 % de las muestras, en comparación con larvas de *Danio rerio*, también conocido como pez cebra o *Hyalella spp.* anfípodo de agua dulce, en las que en muestras con fuerte impacto presentaron toxicidad alta para *Hyalella spp.* en el 15,8 % de las muestras, para las larvas de *Danio rerio* en el 17,1 % de las muestras, para *Daphnia magna* en el 18,4 % para la microalga *Raphidocelis subcapitata* en el 1,3 % de las muestras.

Los resultados obtenidos en los bioensayos reflejan una clara diferencia en la toxicidad entre las minas de San Quintín y San Francisco Javier, esta se puede atribuir a la relación de factores geoquímicos que están relacionados entre sí, como son la MO, la mineralogía predominante, la fracción soluble de EPTs y todo ello relacionado con el DAM. La baja presencia de óxidos de Fe y Mn, junto al predominio de minerales como el cuarzo, limita la capacidad de adsorción de los EPTs, favoreciendo su movilidad. En el caso de San Francisco, el contenido más elevado en MO en comparación con San Quintín se puede atribuir a una mayor movilidad de metales a través de complejos organometálicos solubles, lo que aumenta la biodisponibilidad para los organismos. Esta mayor disponibilidad de EPTs, junto con la presencia de sulfuros metálicos, favorece la generación de DAM, acidificando el entorno y promoviendo la solubilización de EPTs. Esta situación se ve reflejada en los resultados de los bioensayos, donde se observa una mayor mortalidad y afectación en las especies vegetales expuestas a las muestras de San Francisco, concretamente en aquellas con mayor concentración de MO y mayor fracción de EPTs solubles. Por otro lado, en el bioensayo de *H. incongruens*, los efectos también fueron más elevados en las muestras de San Francisco, lo cual es coherente con una mayor carga de EPTs en la fracción soluble. En contraste, San Quintín, con menor concentración en MO, menor concentración de EPTs solubles y condiciones geoquímicas menos favorables para la generación de DAM, presentó menor toxicidad.

## 7. CONCLUSIONES

Los distritos mineros de San Quintín y San Francisco Javier se han visto afectados por las actividades mineras. Los residuos de estas actividades han sufrido procesos de meteorización, liberando una gran cantidad de EPTs, que son transportados por las lluvias torrenciales generando DAM y por lo tanto medios ácidos y con elevada CE.

Las concentraciones totales de EPTs son significativamente más elevadas en escombreras y balsas que en suelos de referencia y contaminados. Destacan niveles extremos de Pb y Zn, superando los  $40.000 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  en algunos casos, así como altas concentraciones de As, Mn y Cu. Esta distribución refleja la intensa alteración geoquímica de los residuos mineros y su papel clave como fuentes principales de contaminación ambiental. Los contenidos solubles de EPTs muestran niveles muy elevados de Zn y Cd en las balsas y escombreras, especialmente en San Francisco Javier, donde el Zn alcanza hasta  $1.723 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . En San Quintín, también se registran concentraciones destacadas de Zn y Fe, aunque menores. Los suelos contaminados y de referencia presentan valores muy bajos o por debajo del límite de detección, lo que refuerza el papel de los residuos mineros como principales focos de movilización de metales en el medio ambiente.

Los bioensayos en *S. alba*, *L. sativum*, *S. saccharatum* y *H. incongruens* mostraron una alta toxicidad en las muestras de suelo, principalmente en las muestras de balsa y escombreras, además se observó una mayor mortalidad en las muestras de San Francisco Javier.

Entre ambas zonas los procesos de DAM son más intensos en San Francisco Javier que en San Quintín, y hay más minerales secundarios como la jarosita, por lo que hay una movilidad mayor de EPTs y por lo tanto una mayor mortalidad y efecto sobre los productores primarios y los herbívoros. El hecho de que en San Quintín no estén relacionados productores primarios con herbívoros parece relacionado con la baja movilidad de metales (Pb, Zn, Cd) y nula de metaloides (As, Sb) y por la mayor concentración de MO, que podría estar formando complejos solubles con los metales, facilitando su disponibilidad en el medio, mientras que en San Francisco Javier la alta movilidad de metales y baja de metaloides produce los mismos efectos en productores y herbívoros.

Los resultados obtenidos tanto a nivel geoquímico como ecotoxicológico indican que las zonas mineras de San Quintín y San Francisco Javier representan un riesgo significativo para el ecosistema. Por ello, se considera necesario ampliar la evaluación del riesgo a otros receptores, en particular a la población humana, con el objetivo de llevar a cabo un análisis de riesgo integral en ambas áreas.

## 8. REFERENCIAS

- Alloway, B.J. (1995). The origins of heavy metals in soils. En: Alloway, B.J. (Ed.), *Heavy Metals in Soils*. Blackie Academic and Professional Publ., New York, 368 p.
- Alvarenga, P., Palma, P., Gonçalves, A.P., Fernandes, R.M., Cunha-Queda, A.C., Duarte, E., Vallini, G. (2007). Evaluation of chemical and ecotoxicological characteristics of biodegradable organic residues for application to agricultural land. *Environ Int* 33, 505–513. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2006.11.006>
- Amor Herrera, J.M., Ortega Girones, E., Sánchez Vizcaíno, J., Fernández Carrasco, J., García San Segundo, J., Lorenzo Álvarez, S., 1987. Mapa Geológico de España 1:50.000. Hoja 809 (17-32) Tirteafuera. Instituto Geológico y Minero de España (IGME), Madrid.
- Arismendy Vidales, S. K. (2018). Problemática ambiental generada por el drenaje ácido de mina en la explotación de yacimientos mineros en Colombia.
- Boykiv, A. (2024). Estudio de la distribución y evolución de Elementos Potencialmente Tóxicos en un cauce afectado por drenaje ácido en la Sierra Minera de Cartagena-La Unión.
- Bulich, A.A., (1982). A practical and reliable method for monitoring the toxicity of aquatic samples. *Process Biochem.* 17, 45–47.
- Burgos Rebolledo, C. M. (2017). Identificación y evaluación de la toxicidad (TIE) de drenaje ácido de mina mediante bioindicadores de calidad de agua.
- Calvo, A., Oviedo, G., Yañez, G., & Zapata, W. (2012). *Toxicología de metales pesados*.
- Chung, F.H. (1975). Quantitative interpretation of X-ray diffraction patterns of mixture I. Matrix flushing method of quantitative multicomponent analysis. *\*J. Appl. Crystallogr.\**, 7, 519–525.
- Czerniawska-Kusza, I., Ciesielczuk, T., Kusza, G., & Cichoń, A. (2006). Comparison of the Phytotoxkit microbiotest and chemical variables for toxicity evaluation of sediments. *Environmental Toxicology: An International Journal*, 21(4), 367-372.
- Díaz Álvarez, J. (2013). Tratamiento biológico como alternativa para disminuir el impacto ambiental ocasionado por el drenaje ácido, generado por la actividad minera en el municipio de Marmato Caldas.
- 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.
- Galán Huertos, E., & Romero Baena, A. (2008). Contaminación de suelos por metales pesados. *MACLA, Revista de la Sociedad Española de Mineralogía*, 10, 48–60.
- García-Lorenzo, M. D. L. L., Martínez-Sánchez, M. J., Pérez-Sirvent, C., & Molina, J. (2009). Ecotoxicological evaluation for the screening of areas polluted by mining activities. *Ecotoxicology*, 18(8), 1077-1086.
- 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(6), 346.
- González, C. (2014). Evaluación en nave cerrada de los riesgos para la salud en tecnosoles procedentes de residuos de minería polimetálica. Proyecto de investigación, Universidad de Murcia.

- Gonzalez-Fernandez, O., Queralt, I., Carvalho, M.L. & Garcia, G. (2007). Elemental analysis of mining wastes by Energy Dispersive X-Ray Fluorescence (EDXRF). *Nuclear Instruments and Methods on Physics Research B*, 262, 1: 81-86.
- Hernández, J., García, G., Conesa, H., Faz Cano, A. (2004). Polluted soils by mining and industrial activities in the “Campo de Cartagena” county (Murcia). En: Faz, A., Ortíz, R., García, G. (Eds.), *Fourth International Conference on Land Degradation. Excursion Guidebook*, 67–83.
- IGME, 2015. Apoyo a la caracterización adicional de las masas de agua subterránea en riesgo de no cumplir los objetivos medioambientales en 2015. Masa de agua subterránea 041.009 Campo de Calatrava. Instituto Geológico y Minero de España.
- Linares Martínez, F. (2005). Juegos de estrategia y consecuencias inintencionadas: un modelo con resultados perversos de la crisis de la minería de Cartagena-La Unión\*. *Papers Journal*, 75: 36-61.
- Lopes, T. O. M., da Silveira, C. R., da Silva, J. A., Guedes, T., Tavella, R. A., Rola, R. C., & Martins, C. D. M. G. (2025). A six-year ecotoxicological assessment of the Doce river and coastal marine areas impacted by the Fundão tailings dam failure, Brazil. *Environmental Pollution*, 371, 125897.
- Lumbreras Pérez, V. (2019). Caracterización, contenidos y movilidad de elementos tóxicos en suelos de Zacatecas (México).
- Madrid, F., Biasioli, M., Ajmone Marsan, F. (2008). Availability and bioaccessibility of metals in fine particles of some urban soils. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 55, 21–32.
- Manteca Martínez, J.I. (1992). Los yacimientos Zn, Pb, Ag-Fe del distrito minero de La Unión-Cartagena, Bética Oriental.
- Manteca Martínez, J.I. (2005). La Industria Minera en Murcia durante la época contemporánea.
- Martín Crespo, T., Gómez Ortiz, D., Esbrí, J.M., Monescillo, C.I., García-Noguero, E. (2009). Caracterización geoquímica de la balsa de lodos de la mina de San Quintín, Ciudad Real. *\*Geogaceta\**, 46, 143–146.
- Mills, C. (1995). Acid base accounting (ABA), metal leaching tests procedures and kinetic testwork interpretation. Seminar ARD, Mining Association of BC, 33 pp.
- Moreno-Grau, S., Cascales-Pujalte, J.A., MartínezGarcía, M.J., Angosto, J.M. Moreno, J., Bayo, J., García-Sánchez, A. & Moreno-Clavel, J. (2002). Relationships between levels of lead, cadmium, zinc and copper in soil in settleable particulate matter in Cartagena. *Water, Air and Soil Pollution*, 137: 365- 383.
- Morin, K.A., & Hutt, N.M. (2001). Description and assessment of drainage geochemistry. En: MDAG Publishing (ed.), *\*Environmental Geochemistry of Minesite Drainage\**, Vancouver, 4, 63–138.
- Nordstrom, D.K., & Alpers, C.N. (1999). Geochemistry of acid mine waters. En: Plumlee, G.S., Logsdon, M.J. (eds.), *\*The environmental geochemistry of mineral deposits\**, Rev. Econ. Geol., SEG, 6A, 133–156.
- Núñez Asensio, N. (2022). Estudio y comparación de la contaminación por elementos potencialmente tóxicos en los sedimentos de los estuarios del Nervión (Vizcaya) y de Saja-Besaya (Cantabria).

- Oleszczuk, P. (2007). The toxicity of composts from sewage sludges evaluated by the direct contact tests phytotoxkit and ostracod-toxkit. *Waste Manag* 28:1645–1653.
- Ortega, M., Nicolás, E., Esteve, M.A., Torres, A., Ramírez-Díaz, L. (1993). Prioridades en la restauración e integración paisajística de la Sierra Minera de la Unión Cartagena (Murcia, Sureste de España): Inventario, cartografía y tipología de cortas, balsas y escombreras. En: Ortíz-Silla, R. (Ed.), *Problemática ambiental y desarrollo*. Sociedad Española de Geología Ambiental y Ordenación del Territorio, 307–316.
- Ortea Fariñas, E. (2025). Evaluación ecotoxicológica de residuos y materiales de construcción: un enfoque metodológico.
- Ortega Girones, E., Sánchez Vizcaíno, J., Fernández Carrasco, J., García Portero, J., Zapardiel, J.M. (1987). Mapa Geológico de España 1:50.000. Hoja 783 (17-31) Abenójar. Instituto Geológico y Minero de España (IGME), Madrid.
- Ostracodtoxkit, F. (2001). Direct contact toxicity test for freshwater sediments. \*Standard Operational Procedure\*, 35.
- Palero Fernández, F.J., and Martín Izard, A. (2005). Trace element contents in galena and sphalerite from ore deposits of the Alcudia Valley mineral field. \*J. Geochem. Explor.\* , 86(1), 1–25.
- Palero, F.J. (1991). Evolución geotectónica y yacimientos minerales de la región del Valle de Alcudia. Tesis Doctoral, Univ. Salamanca, 827 pp.
- Palero, F.J., Both, R.A., Mangas, J., Martín Izard, A., Reguilón Bragado, R. (1992). Metalogénesis de los yacimientos de Pb-Zn de la región del Valle de Alcudia Sierra Morena Oriental. En: García Guinea, J., Martínez Frías, J. (Eds.), *Recursos Minerales de España*. Textos Universitarios, 15, CSIC, Madrid, 1027–1067.
- Pamo, E.L., Aduvire, O., Baretino, D. (2002). Tratamientos pasivos de drenajes ácidos de mina: estado actual y perspectivas de futuro. \*Bol. Geol. Min.\* , 113(1), 3–21.
- Pérez-Sirvent, C., García-Lorenzo, M.L., Martínez-Sánchez, M.J., Navarro, M.C., Marimón, J., Bech, J. (2007). Metal-contaminated soil remediation by using sludges of the marble industry: Toxicological evaluation. *Environment International*, 33, 502–504.
- Pukalchik, M.A., Katrutsa, A.M., Shadrin, D., Terekhova, V.A., Oseledets, I.V. (2019). Machine learning methods for estimation the indicators of phosphogypsum influence in soil. *J Soils Sediments* 19, 2265–2276. <https://doi.org/10.1007/s11368-019-02253-2>
- Quintanar, A., Martín Blanco, C.J., Carrasco, M.A. (2009). El paisaje vegetal del Campo de Calatrava. En: \*Historia Natural de Puertollano y el Campo de Calatrava\*, 35.
- Rahman, Z., & Singh, V.P. (2019). The relative impact of toxic heavy metals (THMs) on the total environment: An overview. \*Environmental Monitoring and Assessment\*, 191(7), 419. <https://doi.org/10.1007/s10661-019-7528-7>
- Robles-Arenas, V.M., Rodríguez, R., García, C., Manteca, J.I., Candela, L. (2006). Sulphide-mining impacts in the physical environment: Sierra de Cartagena–La Unión (SE Spain) case study. \*Environmental Geology\*, 51, 47–64.
- Ruiz Rubio, A. (2024). Evaluación geoquímica de sedimentos durante la restauración ambiental del área minera de San Quintín (Ciudad Real).
- Sociedad Minera y Metalúrgica Peñarroya (SMMP), (1981). Libro del centenario: 1881–1981. SMMP, Ciudad Real, España.