



Facultad de Ciencias Geológicas

Universidad Complutense de Madrid

MÁSTER UNIVERSITARIO EN GEOLOGÍA AMBIENTAL

Curso 2023-2024

**EVALUACIÓN DEL POTENCIAL DE GENERACIÓN DE ACIDEZ DE
LOS RESIDUOS MINEROS EN EL ENTORNO DE LA MINA SAN
CRISTÓBAL-PERULES (MAZARRÓN, MURCIA) Y SUS
IMPLICACIONES EN EL DISEÑO DE RESTAURACIÓN/REMEDIACIÓN
DEL ÁREA.**

*EVALUATION OF ACIDITY GENERATION POTENTIAL OF MINING WASTE IN THE
SURROUNDINGS OF SAN CRISTOBAL-PERULES MINE (MAZARRON, MURCIA)
AND ITS IMPLICATIONS IN RESTORATION/REMEDIATION DESIGN OF THE
AREA.*

NATALY OTILIA DÍAZ GONZÁLEZ

TUTORES DEL TRABAJO:

MARÍA ELENA CRESPO FEO

JOSÉ MARÍA ESBRI VÍCTOR



Facultad de Ciencias Geológicas

Universidad Complutense de Madrid

MÁSTER UNIVERSITARIO EN GEOLOGÍA AMBIENTAL

Curso 2023-2024

**EVALUACIÓN DEL POTENCIAL DE GENERACIÓN DE ACIDEZ DE
LOS RESIDUOS MINEROS EN EL ENTORNO DE LA MINA SAN
CRISTÓBAL-PERULES (MAZARRÓN, MURCIA) Y SUS
IMPLICACIONES EN EL DISEÑO DE RESTAURACIÓN/REMEDIACIÓN
DEL ÁREA.**

*EVALUATION OF ACIDITY GENERATION POTENTIAL OF MINING WASTE IN THE
SURROUNDINGS OF SAN CRISTOBAL-PERULES MINE (MAZARRON, MURCIA)
AND ITS IMPLICATIONS IN RESTORATION/REMEDIATION DESIGN OF THE
AREA.*

NATALY OTILIA DÍAZ GONZÁLEZ

TUTORES DEL TRABAJO:

MARÍA ELENA CRESPO FEO

JOSÉ MARÍA ESBRÍ VÍCTOR

Fdo.:

Fdo.:



Facultad de Ciencias Geológicas

Universidad Complutense de Madrid

DECLARACIÓN DE NO PLAGIO

NATALY OTILIA DÍAZ GONZÁLEZ, con NIF 35590413-Y, estudiante de Máster en Geología Ambiental en la Facultad de Ciencias Geológicas de la Universidad Complutense de Madrid en el curso 2023-2024, como autor/a del trabajo de fin de máster titulado Evaluación del potencial de generación de acidez de los residuos mineros en el entorno de la mina San Cristóbal-Perules (Mazarrón, Murcia) y sus implicaciones en el diseño de restauración/remediación del área, y presentado para la obtención del título correspondiente, cuyos tutores son: Dña. María Elena Crespo Feo y D. José María Esbrí Víctor.

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

En Madrid, a 29 de julio de 2024.

Fdo.:

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

Yo, Nataly Otilia Díaz González

Con DNI: 35590413-Y, declaro de manera responsable que el/la presente:

Trabajo de Fin de Grado (TFG)

Trabajo de Fin de Máster (TFM)

Tesis Doctoral

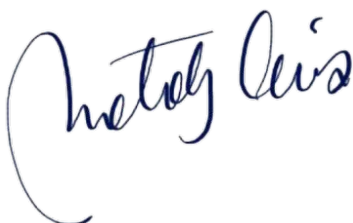
Titulado/a Evaluación del potencial de generación de acidez de los residuos mineros en el entorno de la mina San Cristóbal-Perules (Mazarrón, Murcia) y sus implicaciones en el diseño de restauración/remediación del área, es el resultado de mi trabajo intelectual personal y creativo, y ha sido elaborado de acuerdo con los principios éticos y las normas de integridad vigentes en la comunidad académica y, más específicamente, en la Universidad Complutense de Madrid.

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

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

En Madrid a 29 de julio de 2024.

Fdo.:



AGRADECIMIENTOS

Quisiera agradecer profundamente el apoyo entregado por mis tutores, Dña. María Elena Crespo Feo y D. José María Esbrí Víctor, que han sido una guía fundamental durante todo el proceso de estudio y análisis de la información, logrando el equilibrio entre guía y recomendaciones y otorgándome la suficiente libertad creativa para demostrar las capacidades obtenidas durante la realización de este Máster.

También quisiera agradecer Dña. Carmen Conde, D. Gonzalo Ares y D. Jesús Javier Rey, del grupo de investigación ExMODE del IGEO, por la obtención de la muestra de comparación obtenida desde Río Tinto, a D. Xavier Arroyo y Dña. Paula Hernández de la Unidad de Técnicas Geológicas (CAI de Ciencias de la Tierra y Arqueometría, UCM) por su ayuda fundamental en la realización de los análisis desarrollados en el marco de este trabajo. También a D. Iker Martínez del Pozo por su ayuda en la interpretación del análisis morfológico y mineralógico y las discusiones asociadas.

Además, quisiera agradecer a D. Giuseppe Massone, D. Víctor Montoya y D. Patricio Orden por su ayuda en la toma de muestras en campo, a Dña. Sofía Lagarrigue y Dña. Arene Malaxetxebarria por su apoyo en la descripción de la geología del área y Dña. Cindy Canales por la ayuda prestada en el análisis de solubilidad de elementos. También quisiera agradecer a todos mis compañeros de la generación 2023-2024, de los cuales me llevaré siempre el más dulce recuerdo de este año de aventuras y descubrimientos, en que compartimos nuestras alegrías y sacrificios en el desarrollo de la ciencia y el medio ambiente.

Finalmente, quisiera agradecer y dedicar este trabajo a mis padres, Enrique y Beatriz, que han sido el más grande apoyo durante mi vida y que gracias a su ayuda he logrado el desarrollo de mi carrera académica. Es a ellos a quienes dedico con todo el cariño este trabajo realizado.

ÍNDICE

RESUMEN	V
1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	1
1.1 Introducción	1
1.2 Objetivos.....	2
1.2.1 Objetivo Principal	2
1.2.2 Objetivos Secundarios	2
1.3 Drenaje Ácido de Mina.....	2
1.3.1 Generación del Drenaje Ácido de Mina	2
1.3.2 Evaluación del Potencial de Generación de Drenaje Ácido de Mina.....	4
2. MATERIALES Y MÉTODOS.....	5
2.1 Área de Estudio	5
2.2 Geología del Área.....	5
2.3 Clima	6
2.4 Caracterización de los Suelos y Residuos Mineros.....	6
2.4.1 Análisis de Granulometría Laser.....	8
2.4.2 Determinación de pH, Conductividad Eléctrica y Potencial Redox.....	9
2.4.3 Análisis de EPTs Solubles	9
2.4.4 Análisis Multielemental por Fluorescencia de Rayos X.....	9
2.4.5 Cuantificación de Fases Minerales por Difracción de Rayos X	10
2.4.6 Caracterización Morfológica y Química por Microscopía Electrónica de Barrido...10	
2.5 Determinación de Potenciales de Generación de Acidez y Neutralización	11
2.5.1 Potencial de Acidez (PA)	11
2.5.2 Potencial de Neutralización (PN).....	11
2.5.3 Potencial Neto de Neutralización (PNN) y Razón del Potencial de Neutralización (RPN).....	13
3. RESULTADOS	14
3.1 Granulometría.....	14
3.2 Caracterización de la Fracción Móvil.....	17
3.3 Resultados Multielementales	18

3.4 Mineralogía	20
3.5 Morfología y Química	21
3.6 Potencial de Generación de Drenaje Ácido	25
4. DISCUSIÓN	27
4.1 Generación y Estimación del Potencial de Acidez y Movilidad de EPTs	27
4.2 Relaciones entre los Parámetros	31
4.2.1 Relaciones en el Potencial de Acidez	31
4.2.2 Relaciones entre Algunas Mineralogías y Ciertos Contenidos Elementales.....	32
4.2.3 Correlaciones en la Estimación del Potencial Neto de Neutralización.....	32
4.3 Diferencias y Similitudes en los Materiales	33
4.4 Identificación de Pirita y Galena.....	34
4.5 Desafíos en la Determinación del Potencial de Neutralización.....	35
4.6 Consideraciones para Futuras Actuaciones	36
5. CONCLUSIONES.....	37
BIBLIOGRAFÍA	38
ANEXOS	41

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Ubicación puntos de muestreo	6
Figura 2. Aspecto de las muestras recolectadas.....	8
Figura 3. Distribución de arenas, limos y arcillas en las muestras	15
Figura 4. Curvas granulométricas.....	16
Figura 5. Diagrama textural	16
Figura 6. Concentración de Fe, Pb, Cd y Zn en los elutriados.....	18
Figura 7. Imagen MEB y espectros EDX de la muestra F4 a 90x	22
Figura 8. Imagen MEB y espectros EDX de la Zona 1.....	23
Figura 9. Imagen MEB y espectros EDX de la Zona 2.....	24
Figura 10. Imagen SE y BSE de cristales en Zona 2 a 10.000x.....	25
Figura 11. Identificación de balsas mineras en base al código del inventario de instalaciones abandonadas de residuos mineros (IGME)	29
Figura 12. Relación entre PA y PA* con pH y CE.....	31
Figura 13. Relación entre los contenidos porcentuales de esfalerita/Zn y pirita/S.....	32
Figura 14. Matriz de correlación de PNN y PNN*	33

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Sulfuros de interés en la formación de DAM	3
Tabla 2. Criterios de clasificación de muestras en función de PNN y RPN	4
Tabla 3. Características de las muestras recolectadas	7
Tabla 4. Volumen de HCl a agregar en test ABA modificado.....	12
Tabla 5. Cantidades de HCl utilizadas en la determinación del potencial de neutralización ..	12
Tabla 6. Porcentajes finos y gruesos	14
Tabla 7. Granulometría	14
Tabla 8. Propiedades elutriados	17
Tabla 9. Resultados FRX-DE.....	19
Tabla 10. Análisis semi cuantitativo (SQ) de la mineralogía de las muestras	20
Tabla 11. PA, PN, PNN y RPN de las muestras	26
Tabla 12. Comparación de PA, PNN y RPN calculados en base al contenido porcentual de S y piritita	27
Tabla 13. Solubilidad de Fe, Pb, Cd y Zn determinada	29

RESUMEN

Los impactos negativos de la minería, especialmente en fase de cierre o abandono, son un problema con consecuencias en lo ambiental, económico y social al generar una variedad de problemas. Uno de ellos, el drenaje ácido de mina (DAM), ocurre en zonas ricas en sulfuros y en presencia de agua, oxígeno y bacterias catalizadoras, formando efluentes de pH ácido y enriquecidos en elementos potencialmente peligrosos (EPTs) que dañan los ecosistemas, tanto en la zona minera como aguas abajo de la misma. En los últimos años, se han desarrollado metodologías para estimar su potencial de ocurrencia.

En este contexto, el complejo minero abandonado de Mazarrón (Murcia), ubicado en una zona geológica con abundancia de sulfuros y clima mediterráneo con precipitaciones estivales, está en riesgo de ser afectado por el fenómeno.

En este trabajo, se caracterizaron geoquímicamente cinco muestras de suelos y residuos mineros de la parte sureste del complejo minero abandonado mediante granulometría, composición multielemental y mineralogía, y se realizaron elutriados donde se determinó pH, conductividad eléctrica, redox y EPTs disueltos. También se calcularon los potenciales de acidez (PA) y de neutralización (PN), y en base a estos, los potenciales de neutralización netos (PNN) y la razón de potencial de neutralización (RPN). El PA se calculó mediante dos métodos: una en base al contenido elemental de S, y otro en base al contenido de pirita, principal sulfuro causante del DAM. Toda la información fue contrastada con una sexta muestra obtenida desde Riotinto, a más de 400 km al oeste del área de estudio y conocida por la generación de DAM desde hace cientos de años.

Respecto a la caracterización geoquímica, las muestras tienen una granulometría mayoritaria de arenas con textura franco-arenosa a arenosa-franca, y están constituidas principalmente por Fe (41,1% a 51,8%) y S (4,30% a 7,73%), y mineralógicamente tienen porcentajes de pirita entre 1 a 8%. No se detectaron carbonatos. Los elutriados obtenidos tienen pH ácido, Eh oxidante y conductividad eléctrica alta o muy alta. Se detectaron principalmente Cd y Zn disueltos, y cuyas tasas de solubilidad se determinaron como elevadas. Respecto al PNN, para todas las muestras se determinó en el rango de alta probabilidad de generación de DAM, independiente de la vía de estimación de PA (contenido de S o pirita).

Se confirmó mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) que la estimación de pirita mediante difracción de rayos X (DRX) es bastante acertada, y que los cristales de pirita en la zona tienen tamaños de 1µm o menos. En base a ello, se recomienda realizar la estimación de PNN en base a la concentración de pirita para estimar la cantidad de enmendante a utilizar en una futura remediación/restauración y evitar sobrecostos en el proyecto.

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1 Introducción

La minería es una actividad que ha contribuido al desarrollo económico de muchas naciones a lo largo de los años. Sin embargo, también es generadora de residuos como acopios de rocas estériles y depósitos de relaves (Ruiz-Sanchez *et al.*, 2023). Los problemas ambientales que generan estos elementos son mucho más graves en los casos en que existe abandono de la mina (Robles-Arenas *et al.*, 2006).

En estos residuos mineros, y en presencia de minerales ricos en azufre, agua y oxígeno, ocurre la generación de drenaje ácido de mina (DAM). Este proceso genera ácido sulfúrico (H_2SO_4) en solución como producto de la oxidación de minerales sulfurados, principalmente pirita (FeS_2). Antes de la intervención antrópica, la oxidación de estos minerales y la formación de ácido es dependiente de procesos naturales de erosión con una velocidad relativamente lenta, pero las operaciones de extracción y beneficio asociadas a la actividad minera incrementan el ritmo de estas reacciones químicas al exponer grandes volúmenes de roca sulfurada, aumentando la superficie en contacto con aire y agua (USEPA, 1994). Junto a la generación de DAM, la alteración del terreno original, el impacto visual de la zona abandonada y la migración de material particulado desde las balsas de relave producto de la erosión eólica y la escorrentía superficial son los mayores impactos negativos de las minas al término de su vida útil (Favas *et al.*, 2018).

Respecto al DAM, este drenaje ácido produce efectos negativos en el medio ambiente receptor no solo por el pH bajo del mismo, muchas veces inferior a 2, sino también por su capacidad de movilizar metales y otros elementos potencialmente tóxicos (EPTs). El daño causado a los ecosistemas aguas abajo del lugar de producción genera problemas ambientales, sociales y económicos importantes y globales (Favas *et al.*, 2018).

Debido a este daño potencial que el efluente puede generar, es importante poder predecir su generación y, si es posible, anticipar medidas para evitar o aminorar su ocurrencia. En síntesis, la formación de DAM y sus contaminantes asociados son principalmente dependientes de la mineralogía del material rocoso y la presencia de agua y oxígeno (USEPA, 1994), y el potencial de generación de acidez de los residuos mineros está definido por los contenidos de sulfuros y carbonatos (Elghali *et al.*, 2023).

Por ello, una metodología usual de predicción de generación de DAM es cuantificar, por un lado, el potencial de generación de acidez, y por otro el de neutralización. La diferencia de estos potenciales ofrece una estimación de la probabilidad que se genere DAM.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo Principal

Evaluar el potencial de generación de acidez en la zona minera de San Cristóbal-Perules (Mazarrón, Murcia) y valorar la estimación del cálculo de enmendante a utilizar para los procesos de neutralización del DAM.

1.2.2 Objetivos Secundarios

- Caracterizar los suelos y residuos mineros de la zona de estudio.
- Determinar los elementos móviles y el potencial de disolución en fase acuosa.
- Exponer las relaciones entre los parámetros estudiados y la capacidad de generar acidez de los residuos de la zona de estudio con la perspectiva de ser considerados en futuras actuaciones de restauración-remediación.

1.3 Drenaje Ácido de Mina

La generación de DAM es en general un proceso complejo en el que intervienen diferentes procesos, y es una problemática usual en minas al finalizar su vida útil.

1.3.1 Generación del Drenaje Ácido de Mina

La generación de DAM es un proceso geoquímico complejo que involucra reacciones de oxidación, reducción, hidrólisis, precipitación y disolución (Nordstrom & Alpers, 1999), cuya velocidad de ocurrencia se ve acelerada por el efecto catalizador de ciertas bacterias especializadas (Jacobs & Testa, 2014). De este proceso se obtiene como resultado un efluente ácido que disuelve metales y otros EPTs, y que a medida que fluye por la superficie moviliza los contaminantes fuera de las zonas mineras donde se genera, así como producto de su pH ácido, daña ecosistemas aguas abajo maximizando el área de impacto ambiental negativo (Nordstrom & Alpers, 1999).

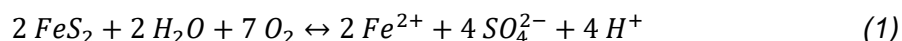
La oxidación de minerales sulfurados consta de varias etapas, y la tasa de oxidación de cada sulfuro es diferente y depende de una serie de factores, entre ellos su composición elemental y su estructura. Por ejemplo, la marcasita y la pirita framboidal, ambas con fórmula química FeS_2 , se oxidan más rápidamente que la pirita cristalina, y en general los minerales bien cristalizados (euhédricos) tendrán superficies expuestas más pequeñas que aquellos que están diseminados (USEPA, 1994). En la formación de DAM, los minerales de interés son los sulfuros, algunos de los más comunes son detallados en Tabla 1.

Tabla 1. Sulfuros de interés en la formación de DAM

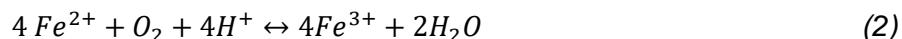
Mineral	Composición
Pirita	FeS ₂
Marcasita	FeS ₂
Calcopirita	CuFeS ₂
Calcosina	Cu ₂ S
Covelina	CuS
Esfalerita	ZnS
Galena	PbS
Arsenopirita	FeAsS
Cinabrio	HgS

Fuente: adaptada de USEPA (1994).

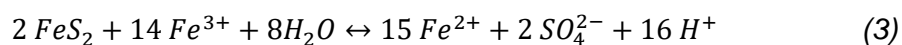
Para ejemplificar las reacciones que generan el DAM, se tomará la secuencia clásica de oxidación de pirita en presencia de agua y oxígeno detallada en USEPA (1994). Este sulfuro, en medio acuoso y atmósfera libre, libera iones H⁺ y sulfato (SO₄²⁻), productos de disociación del ácido sulfúrico (H₂SO₄) (Ecuación 1).



Los iones de Fe²⁺ obtenidos como producto de la reacción anterior se oxidan de ferroso a férrico (Ecuación 2).



Estos iones férricos (Fe³⁺) pueden a su vez disolver la pirita, acelerando la disolución del mineral y acidificando la solución acuosa al incrementar la cantidad de H⁺ disueltos (Ecuación 3).



Estas ecuaciones describen el ciclo geoquímico de disolución de la pirita. La velocidad de las reacciones puede ser catalizada por algunos tipos de bacterias, que actúan aumentando la velocidad de oxidación del Fe descrita por la ecuación 2, siendo la más conocida y estudiada *Thiobacillus ferrooxidans*, que actúa en pH inferiores a 3,5 según la USEPA (1994).

Producto de la disminución de pH, minerales como carbonatos y silicatos se disuelven, amortiguando el ácido producido (Jambor *et al.*, 2002). Elghali *et al.* (2023) señalan que los minerales más conocidos por su alta tasa de neutralización son los carbonatos como calcita (CaCO₃) y dolomita (CaMg(CO₃)₂), aunque su rápida disolución podría llevar a su consumo

total antes del término de la oxidación de los sulfuros, lo que muchas veces no garantiza la neutralización a largo plazo. Otros minerales con capacidad de neutralización son silicatos como biotita, clorita, plagioclasa, moscovita y anfíboles (Sherlock *et al.*, 1995).

1.3.2 Evaluación del Potencial de Generación de Drenaje Ácido de Mina

Las pruebas analíticas utilizadas para evaluar el potencial de generación de acidez de un material pueden clasificarse en dos grupos: estáticas o cinéticas. Una prueba estática determina tanto el potencial total de generación de ácido como el potencial total de neutralización de ácido de una muestra, y la capacidad de la muestra para generar DAM se calcula como la diferencia de los valores o como una relación de los valores. Estas pruebas no pretenden predecir la tasa de generación de ácido, sólo el potencial para producir ácido (USEPA, 1994). Las pruebas estáticas se pueden realizar rápidamente y son económicas en comparación con las pruebas cinéticas, que tienen como objetivo imitar los procesos que se encuentran en los sitios mineros, generalmente a un ritmo acelerado.

Las unidades para los resultados de las pruebas estáticas generalmente se expresan en kg de carbonato de calcio por tonelada métrica de roca ($\text{kg CaCO}_{3\text{eq}} \text{t}^{-1}$) (USEPA, 1994).

El potencial de neutralización neto (PNN) se determina con la diferencia entre el potencial de acidez (PA) y potencial de neutralización (PN). Si la diferencia entre PN y PA es negativa, entonces existe la posibilidad de que los desechos formen ácido. Cuanto más negativo sea este potencial, la generación de acidez de los materiales es mayor. La predicción del potencial ácido cuando el PNN está entre -20 y 20 es más difícil.

También se utiliza la razón entre PN y PA para comparar la potencial generación de DAM. Esta relación toma valores mayores a 1 cuando el potencial de neutralización supera al de acidez, y mientras más cercano a cero mayor será el potencial de generación de acidez. Un PNN de 0 equivale a una relación PN/PA de 1.

La interpretación de PNN y RPN se presenta en Tabla 2.

Tabla 2. Criterios de clasificación de muestras en función de PNN y RPN

PNN	RPN	Clasificación
>20	>3	Bajo o nulo potencial de generación de ácido
[-20-20]	[1-3]	Potencial medio de generación de ácido
<-20	<1	Alto potencial de generación de ácido

Fuente: adaptada de Usher *et al.* (2003)

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Área de Estudio

El área de estudio corresponde a las cercanías del complejo minero de San Cristóbal-Perules, en la localidad de Mazarrón, región de Murcia. Esta zona cuenta con una larga historia de minería recopilada por López García & Oyarzún (2018), que comienza en la época romana en el siglo II a.C. Posterior a esto, durante los siglos XV y XVI existió minería de Al, con evidencias de extracción de alunita ($KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$). La industria de extracción se reactivó entre 1744 a 1953, esta vez enfocada a la obtención de almagres, un material de color rojo oscuro, rico en óxidos de Fe, Pb, Zn y otros metales como As, que fue utilizado como pigmento.

En la historia más reciente, durante los siglos XIX y XX, la zona tuvo actividad mediante la concentración gravimétrica de galena (PbS), y posterior a 1951, de Zn.

2.2 Geología del Área

Mazarrón se localiza en el sector oriental de la zona Bética, en la faja volcánica de Almería-Cartagena perteneciente a la época del Mioceno, hace entre 23 a 5 m.a. (Oyarzún *et al.*, 2009).

El basamento, es decir, la parte de la corteza que se encuentra bajo los depósitos sedimentarios está constituido por los complejos Nevado-Filábride y Alpujárride (Instituto Geológico y Minero de España, 1974). El primero de ellos está formado por esquistos, micaesquistos, cuarcitas, gneises, anfibolitas, diabasas y mármoles de edad Cámbrico-Pérmico, mientras que el Complejo Alpujárride está formado por filitas, cuarcitas, pizarras y calcodolomías permotriásicas (Rodríguez & Hidalgo, 1997).

Encima del basamento se encuentran rocas sedimentarias del Mioceno y Plioceno e inyecciones de rocas volcánicas del Mioceno. Las rocas volcánicas formaron un anillo interior dentro de la estructura con forma de herradura abierta hacia el sur que conforma la cuenca de Mazarrón. Además, la cuenca se llenó de sedimentos marinos compuestos de margas, areniscas, conglomerados y calizas.

La actividad volcánica en el área produjo una gran cantidad de rocas medianamente ricas en Si, como andesitas potásicas calcoalcalinas, dacitas y riódacitas que se emplazaron como lavas, depósitos piroclásticos y domos (López García & Oyarzún, 2018). Los domos dacíticos son los más relevantes en cuanto a la minería y metalogenia. Estos domos se encuentran muy alterados y presentan caolinita y alunita como minerales principales de la alteración argílica avanzada.

2.3 Clima

El área de estudio posee clima mediterráneo con una temperatura media anual alrededor de los 17°C. Las precipitaciones muestran una amplia variación interanual, con valores entre 185 a 310 mm, concentradas en los meses de primavera. En general, los veranos son secos.

Todas estas características determinan periodos de presencia de agua superficial y periodos de evaporación, con la consecuente precipitación de sustancias disueltas, de importancia para la generación de DAM.

2.4 Caracterización de los Suelos y Residuos Mineros

Se realizó una campaña de muestreo el día 1 de febrero de 2024, donde se obtuvieron muestras de suelo y residuos mineros de cinco ubicaciones (denominadas B2, D3, E1, F4 y F6) mediante la extracción de una muestra compuesta y cuarteo manual en campo, obteniendo aproximadamente 2 kg de material por muestra. Las coordenadas y ubicación de los puntos de muestreo se grafican en Figura 1.

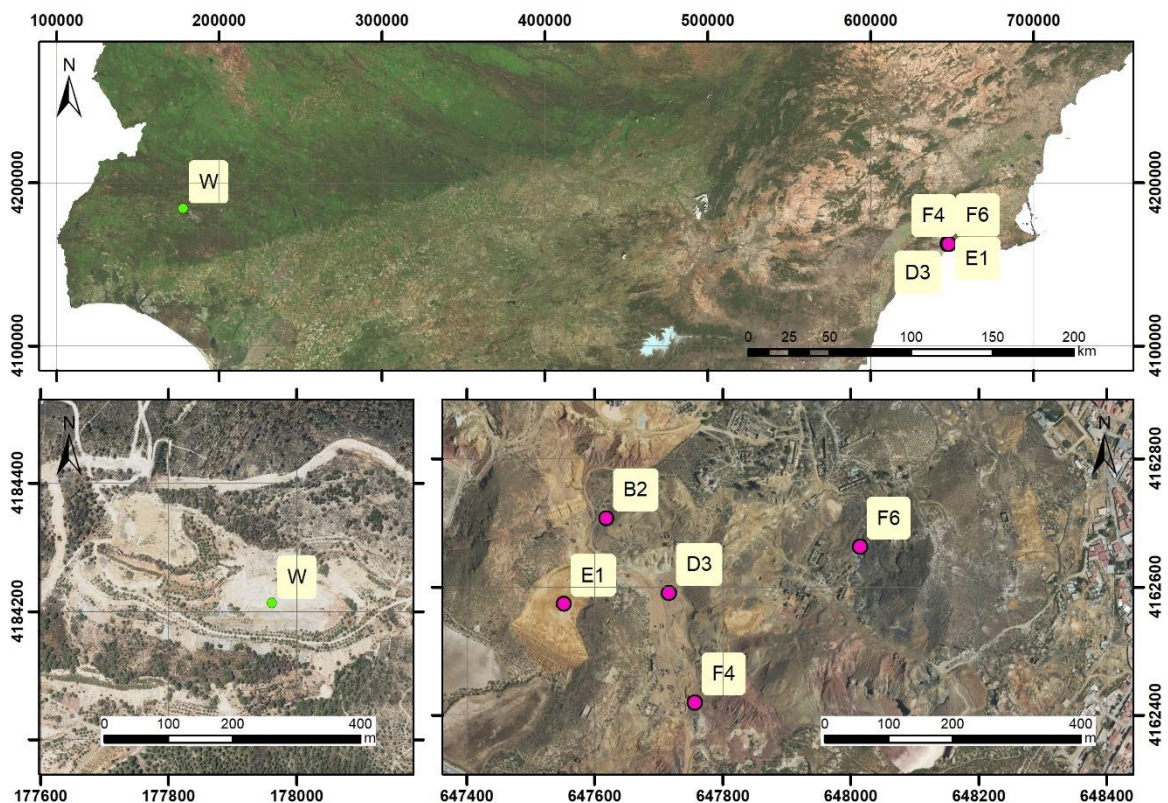


Figura 1. Ubicación puntos de muestreo

Fuente: Elaboración propia en base a ortofotos 2024 obtenidas desde el Instituto Geográfico Nacional (IGN)

De forma adicional, se obtuvo una muestra para comparación, denominada W. Esta muestra tiene por objetivo comparar los resultados obtenidos en Mazarrón con un ejemplo de fuerte generación de DAM. La muestra W fue obtenida desde El Campillo, Huelva (Figura 1), ubicada a 470 km al oeste de Mazarrón, en la Faja Pirítica Ibérica, una zona rica en sulfuros polimetálicos, pirita, calcopirita, esfalerita y galena (Olias & Nieto, 2015). La cuenca de Río Tinto, desde donde fue obtenida la muestra, es un sistema natural donde se genera escorrentía de agua superficial con pH ácido producto de la oxidación de la pirita, calcopirita y otros sulfuros presentes. La zona cuenta con un largo pasado ligado a las extracciones mineras que datan del año 3000 a.C., con una mayor especialización con la llegada de los romanos (Vela & Herrera, 2020), y ha sido ampliamente estudiada en cuanto a los factores geológicos y microbiológicos involucrados en la generación de DAM (Hubbard & Stuart Black, 2009; Sánchez-Andrea *et al.*, 2012; Gómez-Ortiz *et al.*, 2014; García-Guinea *et al.*, 2015).

Las características de las muestras recolectadas se resumen en Tabla 3, información que se complementa con fotografías de las muestras en Figura 2.

Tabla 3. Características de las muestras recolectadas

Muestra	Tipo de material	Color	Textura	Nivel de humedad	Entorno
B2	Suelo	Amarillo ocre	Heterogénea	Seca	Entre dos balsas de relave
D3	Suelo	Ocre-marrón	Heterogénea, grano fino y granular	Ligeramente humedad	Zona con evidencias de escorrentía fluvial
E1	Residuo minero	Ocre	Fina	Ligeramente humedad	Depósito de balsas modernas, la muestra fue tomada al medio de la llanura superficial, ligeramente cóncava
F4	Residuo minero	Rojo oscuro	Fina	Ligeramente humedad los primeros 5 cm	Entre cárcavas, túnel minero abandonado
F6	Suelo	Pardo gris	Heterogénea	Seca	Cercano a antigua planta procesadora
W	Residuo minero	Beige claro	Fina	Húmeda, barro	Zona con generación de DAM

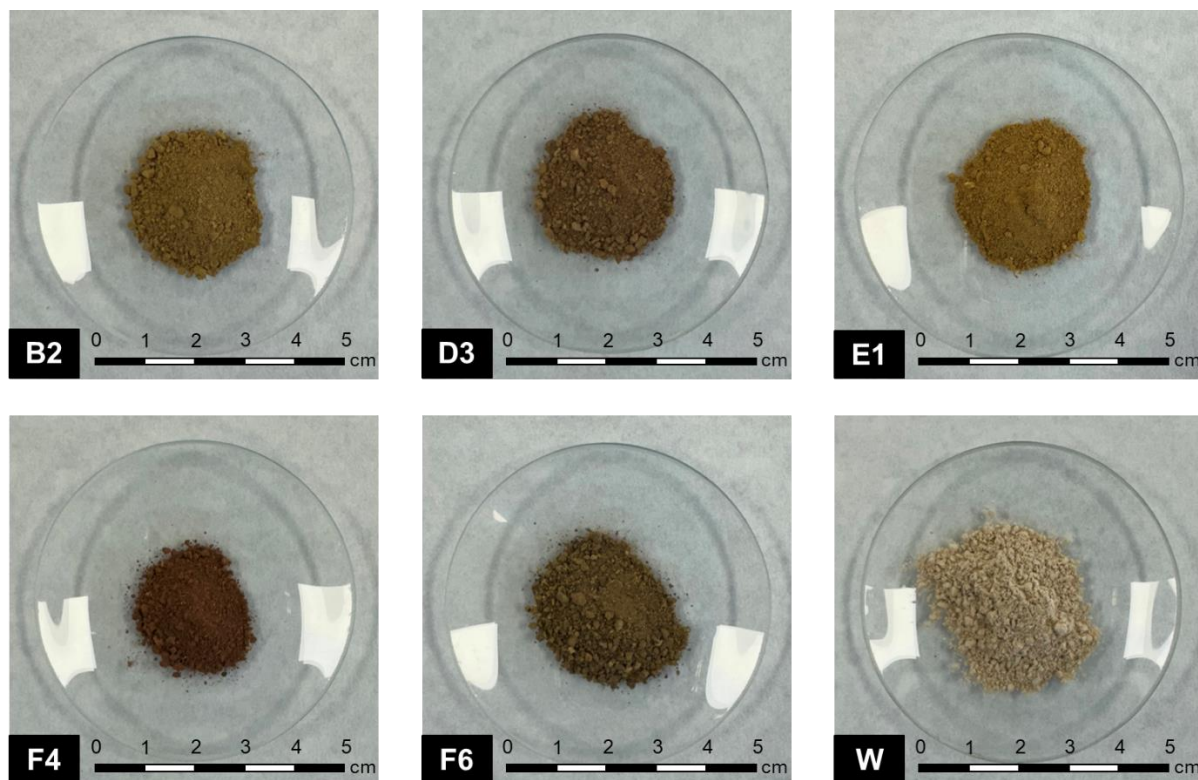


Figura 2. Aspecto de las muestras recolectadas

Una vez secas, cada muestra fue tamizada para separar la fracción fina (con tamaño de partícula menor a 2 mm) y que se considera la parte reactiva, de la fracción gruesa (con tamaño mayor a 2 mm), que se considera poco reactiva y no es de interés para este estudio.

2.4.1 Análisis de Granulometría Laser

Se realizó la granulometría de todas las muestras mediante la determinación de los porcentajes de partículas finas (arena, limo y arcilla) con un equipo de difracción laser *Microtrac ASVR*, ubicado en el laboratorio de Técnicas Geológicas del CAI Ciencias de la Tierra y Arqueometría de la UCM. Para ello, se tomaron aproximadamente 20 g de cada muestra y se tamizaron con malla 700 μm . La fracción inferior a este tamaño fue puesta en solución con agua desionizada y, con el uso del equipo de difracción laser, se determinaron los porcentajes de partículas por tamaño.

La clasificación por tamaño distingue tres grupos (USDA):

- Arenas: tamaño de grano entre 2 a 0,05 mm.
- Limos: tamaño de grano entre 0,05 a 0,002 mm.
- Arcillas: tamaño de grano menor a 0,002 mm.

2.4.2 Determinación de pH, Conductividad Eléctrica y Potencial Redox

Se realizaron elutriados para todas las muestras, una suspensión 1:2 suelo-agua. Para ello, se combinaron 15 g de muestra con 30 g de agua desionizada, se agitó durante 60 segundos y se dejó decantar. Luego de ello, el sobrenadante se filtró con un filtro de jeringa a 0,45 μm para separar la fracción disuelta del sólido. A esta solución filtrada se midió pH y Eh con equipo *Hana HI98190 pH/ORP*, y conductividad eléctrica con equipo *Hanna HI 9033 Multi – range Conductivity meter*.

2.4.3 Análisis de EPTs Solubles

Se realizaron elutriados y se filtraron como fue descrito en la sección anterior. La solución filtrada fue utilizada para determinar EPTs disueltos en todas las muestras mediante equipo de espectroscopía de absorción atómica (AAS) marca *Thermo Scientific* modelo *iCE 3000 Series*, que permite el análisis cuantitativo de alta precisión de metales. En esta técnica, la muestra líquida se atomiza en una llama de aire y acetileno para lograr que una fracción de los constituyentes metálicos se transforme en átomos gaseosos. Según la temperatura del atomizador, una cierta fracción de esos átomos se ionizan, originando así una mezcla gaseosa de átomos e iones elementales. Sobre esta mezcla se hace incidir la luz emitida por una lámpara específica para el metal en análisis, que previamente fue calibrada con soluciones de concentración conocida a 1, 2, 5 y 10 mg L^{-1} . El equipo registra la cantidad de luz ultravioleta-visible absorbida, donde la longitud de onda de esta luz corresponde a la energía necesaria para excitar los electrones del elemento en medición a un nivel de energía superior. La cantidad absorbida registrada es proporcional a la concentración del elemento en la muestra (Merck, 2024). Para las muestras con una alta concentración fue necesario realizar la dilución de 1 a 10, 50 o 100. En este estudio se determinaron Fe, Pb, Cd y Zn.

2.4.4 Análisis Multielemental por Fluorescencia de Rayos X

Las muestras fueron caracterizadas mediante espectrometría de fluorescencia de rayos X por dispersión de energía (FRX-DE) para los contenidos de EPTs, utilizando el equipo *Hitachi* modelo *XMET8000*. A cada muestra de suelo o residuo minero se realizó la medición de elementos de forma directa, es decir, sin tratamiento previos.

Para las mediciones se utilizaron dos programas de calibración: *Minning Light Elements (MinningLE)* para Al, Si, S, K, Ca, Ti, V, Fe, y el programa *Soil* para los demás elementos.

Ambos programas entregan los valores en porcentajes, los que se mantienen para los elementos mayoritarios Al, Si, S, K, Ca, Ti, V, Fe. En cambios, los elementos minoritarios,

dada su menor prevalencia en las muestras, se representan en términos de mg Kg^{-1} utilizando la siguiente equivalencia:

$$1\% = 10.000 \text{ mg Kg}^{-1} \quad (4)$$

2.4.5 Cuantificación de Fases Minerales por Difracción de Rayos X

Se realizó la cuantificación de fases minerales por difracción de rayos X (DRX) para todas las muestras mediante un difractómetro *Bruker modelo D8 ADVANCE*, ubicado en el laboratorio de Técnicas Geológicas del CAI Ciencias de la Tierra y Arqueometría de la UCM. Esta técnica no destructiva consiste en hacer incidir un haz de radiación en la muestra, dando como resultado la difracción de este en diferentes ángulos. Estas difracciones son características de cada mineral, lo que permite mediante comparación con patrones establecidos encontrar los minerales presentes en la muestra. Los diagramas de difracción de polvo desorientado para caracterizar la mineralogía de la muestra total fueron obtenidos en un intervalo angular de 2 a 65° , un tamaño de paso de $0,02^\circ$ y un tiempo por paso de 1 s. Se obtuvieron las fases minerales presentes en cada muestra, y especialmente los porcentajes de piritita y otros sulfuros generadores de DAM.

Para ello previamente se separó aproximadamente 1 g de cada muestra, que fue molida en mortero de ágata y pasada por tamiz de 0,053 mm. A esta fracción machacada se le realizó la medición por difracción. Luego, el análisis mineralógico y la determinación de las proporciones relativas de cada fase cristalina (análisis semicuantitativo) se realizó siguiendo el método de Chung (1975) y utilizando el *software* EVA de Bruker.

2.4.6 Caracterización Morfológica y Química por Microscopía Electrónica de Barrido

Para la muestra F4 se realizó la caracterización morfológica y química en detalle empleando la microscopía electrónica de barrido (MEB o SEM por sus siglas en inglés). El estudio fue realizado con un microscopio *TESCAN Vega 4* (alto/bajo vacío) operando a 20kV con cátodoluminiscencia a color y 2 detectores *EDX Bruker* (30 y 60 mm^2), ubicado en el laboratorio de Técnicas Geológicas del CAI Ciencias de la Tierra y Arqueometría de la UCM. Para ello, se tomó una pequeña cantidad de muestra de la fracción fina y se recubrió con oro con una metalizadora *Cressington 108auto* para asegurar una buena conductividad ante el haz de electrones.

Se obtuvieron imágenes mediante dos tipos de detectores: el primero, el detector de electrones secundarios (SE), permite visualizar en blanco y negro la superficie del material. El segundo detector corresponde a un detector de electrones retrodispersados (BSE), que genera imágenes en escala de grises relacionada a la composición elemental del material, siendo más blanca cuando se trata de elementos pesados y oscura en elementos livianos.

Esto permite distinguir zonas con diferente composición química, pero características morfológicas similares, en función de cuales están compuestas por átomos más pesados. Por ejemplo, permite distinguir rápidamente pirita (FeS_2) de galena (PbS) al ser los átomos de Pb ($Z=82$) de mayor número atómico que el Fe ($Z=26$), y apareciendo la pirita en un tono más oscuro que la galena.

Finalmente, se realizó un microanálisis químico de los cristales mediante EDX (*Energy Dispersive Analyses*), que permite el análisis elemental mediante la cuantificación de los rayos X procedentes del material al incidir en ellos un haz de electrones, considerando que la energía dispersada es característica de cada elemento.

2.5 Determinación de Potenciales de Generación de Acidez y Neutralización

2.5.1 Potencial de Acidez (PA)

Se obtuvo cuantificando el contenido de S, convirtiendo a $\text{CaCO}_3 \text{ eq t}^{-1}$ su abundancia porcentual mediante la siguiente relación (Sobek *et al.*, 1978):

$$PA \text{ (kg CaCO}_3\text{eq t}^{-1}\text{)} = \%S \times 31,25 \quad (5)$$

Para esta cuantificación se utilizaron los contenidos de S determinados mediante FRX-DE.

2.5.2 Potencial de Neutralización (PN)

Mediante la realización del *Acid Base Accounting* (ABA) modificado propuesto por Usher *et al.* (2003), se obtuvo la información del potencial de neutralización de los materiales muestreados. El método contiene los siguientes pasos:

- 1- Prueba cualitativa: se separaron 1 a 2 g de muestra de la fracción fina (tamaño de partícula < 2mm), y se agregaron unas gotas de HCl al 25% para observar el grado de reacción al contacto con el ácido (*fizz rate* o tasa de efervescencia). En base a esta reacción, se clasificaron las muestras según la reacción haya sido nula, ligera, moderada o fuerte.
- 2- Para cada muestra, se separaron 2 g, se vertieron en vaso de precipitado y se añadieron 90 ml de agua destilada para formar una pulpa.
- 3- (T_0) Al inicio de la prueba se agregó un volumen de HCl al vaso de precipitado en función del *fizz rate* obtenido en el paso 1 (ver Tabla 4).

Tabla 4. Volumen de HCl a agregar en test ABA modificado

Fizz rate	ml de HCl 1,0 N a agregar	
	T_0	T_{2h}
Nulo	1,0	1,0
Ligero	2,0	1,0
Moderado	2,0	2,0

Fuente: Usher *et al.* (2003).

- 4- La solución se colocó sobre agitador a temperatura ambiente durante 22 horas.
- 5- (T_{22h}): Se midió el pH de la solución. Si este era mayor a 2,5 se adicionó una cantidad medida de HCl 1,0 N hasta que el pH se encontrase en el rango entre 2,0 a 2,5, y se mantuvo en agitación. Si el pH medido es inferior a 2,0 significa que se ha adicionado una cantidad excesiva de ácido en T_0 y T_{2h} , por lo que se debe repetir incorporando una menor cantidad de HCl.
- 6- (T_{24h}): a la solución resultante se adicionó un volumen medido de agua destilada hasta completar 125 ml. Se midió el pH, manteniéndolo en el rango de 2,0 a 2,5 agregando una cantidad medida de HCl 0,1 N si fuese necesario.
- 7- Se realizó una titulación de la solución obtenida mediante la adición controlada de NaOH 0,1 N hasta que la pulpa alcanzó un pH de 8,3.
- 8- Se calculó el potencial de neutralización (NP), representado como $\text{kg CaCO}_3 \text{ eq t}^{-1}$ de las muestras mediante la siguiente formula:

$$PN_{\text{modificado}} = \frac{(N \times \text{volumen (ml) de HCl}) - (N \times \text{volumen (ml) de NaOH} \times 50)}{\text{peso muestra (g)}} \quad (6)$$

Donde N : normalidad de las soluciones

Para todas las muestras fue necesario ajustar las cantidades de HCl, según lo descrito en el paso 5, debido a que el pH de las soluciones en T_{22h} era inferior a 2,0. Los volúmenes utilizados para cada muestra que permitieron mantenerse dentro del rango aceptado para la técnica se detallan en Tabla 5.

Tabla 5. Cantidades de HCl utilizadas en la determinación del potencial de neutralización

Muestra	HCl (ml) T_0	HCl (ml) T_{2h}
B2	0,1	0,1
D3	0,2	0,2
E1	0,2	0,2
F4	0,1	0,1
F6	0,3	0,3
W	0,1	0,1

2.5.3 Potencial Neto de Neutralización (PNN) y Razón del Potencial de Neutralización (RPN)

El potencial de neutralización neto (PNN) se determinó restando el potencial de acidez al potencial de neutralización.

$$PNN \text{ (kg CaCO}_3\text{_{eq} t}^{-1}\text{)} = PN - PA \quad (7)$$

La Razón de Potencial de Neutralización (RPN) se calculó mediante la razón entre el potencial de neutralización y el potencial de acidez.

$$RPN = PN/PA \quad (8)$$

3. RESULTADOS

A continuación, se presentan los resultados obtenidos en los análisis realizados.

3.1 Granulometría

La separación por tamaño de partícula diferenciando la parte fina y reactiva inferior a 2 mm de la parte gruesa (o gravas) mayor a 2 mm se muestra en Tabla 6. En general, las muestras están mayormente constituidas por partículas finas, con porcentajes en el rango entre 72,1% (B2) a 97,9% (E1) y un valor promedio de 82,5%. Por otro lado, W está constituida casi por completo por finos, un 98,5%.

Tabla 6. Porcentajes finos y gruesos

Muestra	Finos (%)	Gruesos (%)
B2	72,1	27,9
D3	82,6	17,4
E1	97,9	2,1
F4	79,2	20,8
F6	80,7	19,3
W	98,5	1,5

Respecto a la granulometría de la fracción fina se obtuvieron los porcentajes representados en Tabla 7 y graficados en Figura 3.

Tabla 7. Granulometría

Muestra	% Arena (2 – 0,05 mm)	% Limo (0,05 – 0,002 mm)	% Arcilla (< 0,002 mm)
B2	66,8	20,9	12,3
D3	62,8	25,4	11,9
E1	64,9	20,3	14,7
F4	68,8	19,0	12,2
F6	83,2	13,0	3,8
W	40,5	50,0	9,5

En la representación visual es fácil distinguir que las muestras B2, D3, E1 y F4 tienen una distribución de tamaño de partículas similares, y que F6 presenta menor cantidad de arcillas y limos que las muestras anteriores. Sin embargo, W presenta una distribución diferente a las muestras de la zona de estudio, con un 50% de limos, en contraposición con el rango

entre 13 a 25% de limos del resto de muestras. No hay una diferenciación clara entre muestras de suelos o residuos mineros en términos de fraccionamiento granulométrico.

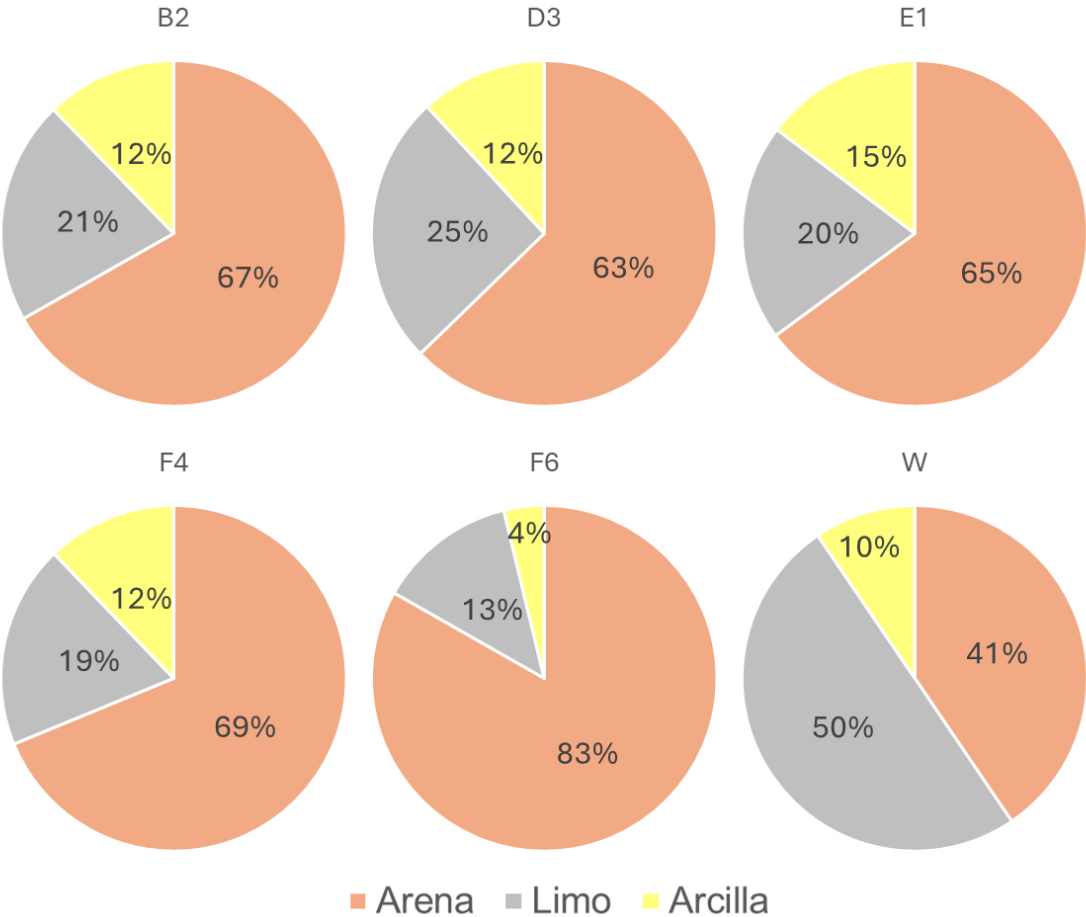


Figura 3. Distribución de arenas, limos y arcillas en las muestras

Se acompaña con los resultados acumulados de la fracción fina inferior a 700 µm medida en equipo laser, en Figura 4. Se puede observar nuevamente una similitud en la distribución de cantidad de partículas por tamaño para las muestras B2, D3, E1 y F4, con valores aproximados de arenas entre 63 – 69%, limos entre 19 – 25% y arcillas entre 12 – 15%. Por otro lado, F6 denota una mayor cantidad de partículas de mayor tamaño, con el máximo porcentaje de arenas (83,2%). En el caso de la muestra W se aprecia que casi la totalidad de partículas tienen un tamaño inferior a 80 µm.

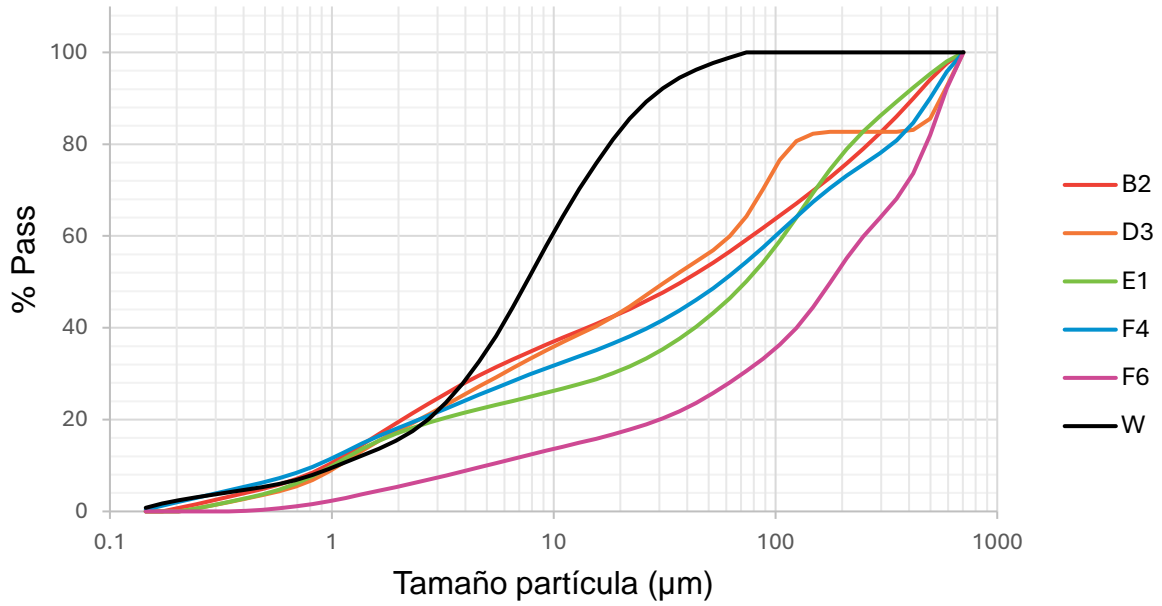


Figura 4. Curvas granulométricas

Según el diagrama textural en función de los contenidos porcentuales de arena, limo y arcilla de la Figura 5, las muestras B2, D3, E1 y F4 se clasifican como franco arenosas, y la muestra F6 como arenosa franca. Por otro lado, W se clasifica como franca.

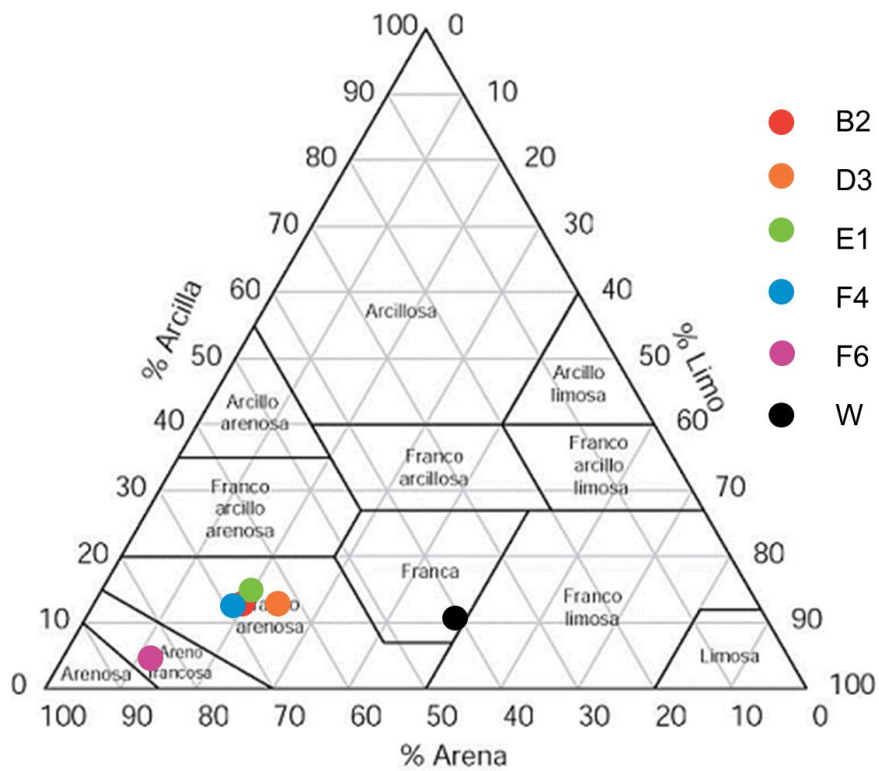


Figura 5. Diagrama textural
Fuente: Adaptado desde USDA

3.2 Caracterización de la Fracción Móvil

Respecto a los elutriados, los valores obtenidos de pH, conductividad eléctrica, potencial redox y metales disueltos se presentan en Tabla 8.

En general los elutriados obtenidos tienen pH ácido con una media de 3,5 y un rango entre 2,2 para E1, y un máximo de 4,2 en las muestras B2 y F6. Respecto a la conductividad eléctrica, el rango mínimo está definido por las muestras F6 (7,28 mS cm⁻¹) y B2 (8,45 mS cm⁻¹), mientras que el máximo se encuentra en F4, con 34,8 mS cm⁻¹. Las demás muestras presentan valores intermedios distribuidos en el rango. En cuanto al potencial redox, se observa una relación inversa con el pH: las muestras B2 y F6, ambas con pH 4,2, presentan los valores mínimos de Eh con 197,6 y 169,7 mV respectivamente, mientras que el valor máximo de Eh corresponde a 258,6 mV para la muestra E1, que cuenta con el mínimo pH del grupo analizado, de 2,2. En general, las muestras son ácidas y oxidantes, con conductividad alta o muy alta.

En el caso de W, esta presenta pH y conductividad eléctrica inferiores a los valores obtenidos en la zona de estudio, y un Eh oxidante mayor que los valores medidos en Mazarrón.

Tabla 8. Propiedades elutriados

Muestra	pH	CE (mS cm ⁻¹)	Eh (mV)	T (°C)	Fe (mg L ⁻¹)	Pb (mg L ⁻¹)	Cd (mg L ⁻¹)	Zn (mg L ⁻¹)
B2	4,2	8,45	197,6	21,9	0,28	1,63	0,38	22,33
D3	3,4	15,7	219,8	21,8	2,44	1,05	0,67	157,2
E1	2,2	22,3	258,6	22,8	308,9	<LD	0,87	647,7
F4	3,3	34,8	209,7	21,5	2,05	1,37	1,47	567,5
F6	4,2	7,28	169,7	21,9	0,18	0,99	0,45	41,93
W	2,0	5,7	272,5	18,4	25.963	<LD	<LD	90,05
Media	3,5	17,7	211,1	22,0	62,8	1,26	0,77	287,34

*LD: por debajo del límite de detección.

Analizando los metales disueltos en los elutriados de la tabla anterior y representados en la Figura 6, el Fe en las muestras se encuentra en un rango hasta 2 mg L⁻¹ excepto E1, que alcanza casi los 310 mg L⁻¹. En el caso del Pb los valores se sitúan entre 0,99 a 1,63 mg L⁻¹ para todas las muestras con excepción de E1, que se ubica por debajo del límite de detección del equipo. El rango del Cd se ubica entre 0,38 mg L⁻¹ para B2 hasta 1,47 mg L⁻¹

en F4. Finalmente, para el Zn los valores se sitúan entre 22,33 mg L⁻¹ (B2) hasta 647,7 mg L⁻¹ en el caso de E1.

Por otro lado, W presenta valores de Fe disuelto superiores al rango de las muestras de Mazarrón, superando los 25.000 mg L⁻¹ mientras que el Zn se encuentra dentro de los rangos evidenciados en las muestras de la zona de estudio. No se detectó Pb, ni Cd.

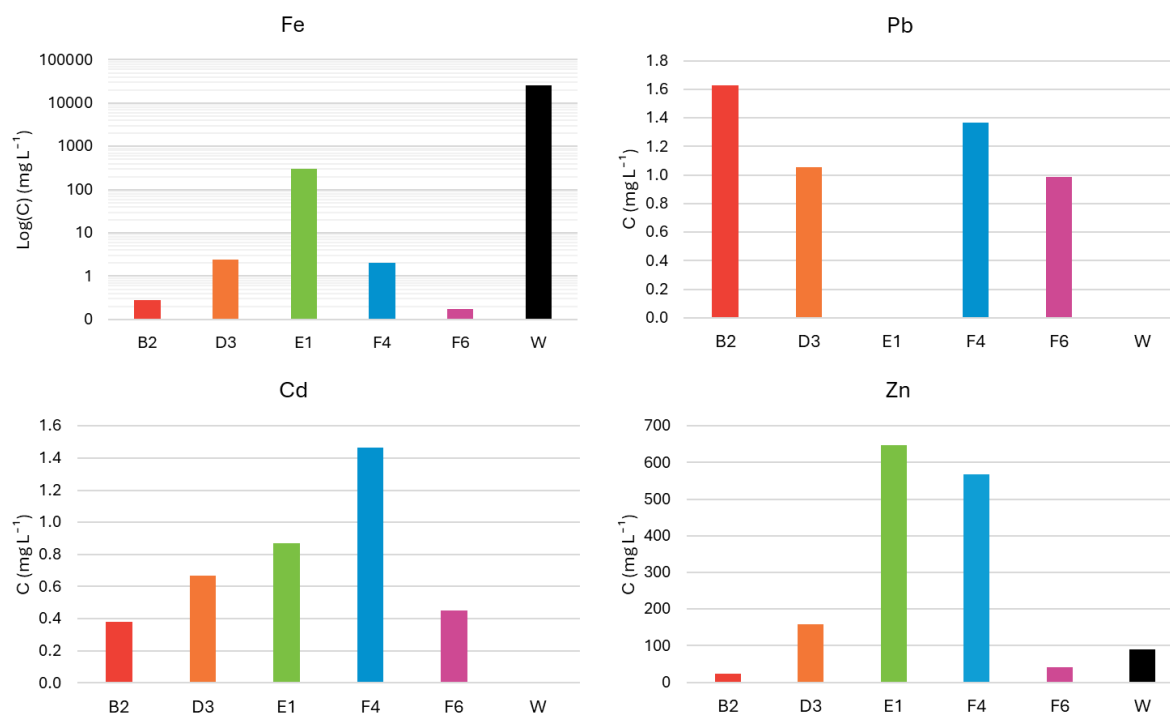


Figura 6. Concentración de Fe, Pb, Cd y Zn en los elutriados

3.3 Resultados Multielementales

Los elementos constituyentes de interés se presentan en Tabla 9. En el caso de los elementos mayoritarios, para todas las muestras el de mayor abundancia es el Fe, que se encuentra en el rango entre 41,1% (E1) hasta 51,8% (F4) y una media de 47,7%. El segundo elemento mayoritario más abundante es el S, con un mínimo de 4,30% para F6 hasta un máximo de 7,73% en E1, y una media de 6,08%. El Si ocupa el tercer lugar en abundancia para todas las muestras, con valores entre 3,57% (B2) a 7,09% (E1) y una media de 4,58%. El cuarto y quinto lugar están ocupados por Ca y K indistintamente y con abundancias en torno a 2,65% y 2,71% respectivamente. Finalmente, los contenidos de Al tienen una media de 0,59%.

En cuanto a la muestra de comparación W también esta mayoritariamente compuesta por Fe, aunque en menor cantidad, apenas un 28,4%. El segundo elemento mayoritario más abundante es el K, con un 14,0%, que difiere con el máximo alcanzado en Mazarrón (5,41% en E1). En tercer lugar se encuentra el Si, con un 10,1%, por encima del máximo alcanzado

en el set analizado. Seguidamente se encuentra el S (5,15%) dentro del rango obtenido en el área de estudio. Luego encontramos al Al, con un 2,41%, muy por encima de la media y del máximo alcanzado en las demás muestras. Por último aparece el Ca, con una concentración menor de un 1%.

Respecto a los elementos minoritarios considerados como EPTs y que son de interés en cuanto a su potencial generación de daño tanto a las personas como a los ecosistemas, fueron analizados Cr, Zn, As, Cd y Pb.

Tabla 9. Resultados FRX-DE

Elemento	B2	D3	E1	F4	F6	W	Media
Elementos mayoritarios (%)							
Al	0,84	0,53	0,42	0,42	0,77	2,14	0,59
Si	3,57	4,70	7,09	3,24	4,30	10,1	4,58
S	6,71	5,94	7,73	5,71	4,30	5,15	6,08
K	2,46	2,73	5,41	1,29	1,65	14,0	2,71
Ca	2,91	2,28	2,12	2,29	3,64	0,73	2,65
Fe	48,3	48,1	41,1	51,8	49,1	28,4	47,7
Elementos minoritarios (mg kg⁻¹)							
Cr	94	82	49	90	99	<LD	82,8
Zn	1.188	1.443	2.788	3.388	3.191	118	2.340
As	354	168	403	317	194	171	287
Cd	<LD	10	10	12	12	7	11
Pb	11.672	6.220	1.999	8.063	6.072	1.478	6.805

*LD: por debajo del límite de detección.

El Pb y el Zn ocupan el primer y segundo lugar en abundancia, excepto para la muestra E1, donde esta secuencia está invertida. Las concentraciones de Pb se mueven en el rango de 1.999 mg kg⁻¹ (E1) a 11.672 mg kg⁻¹ (B2) y una media de 6.805 mg kg⁻¹. Las muestras D3 y F6 presentan valores similares. En el caso del Zn, la mínima concentración (B2) es de 1.188 mg kg⁻¹, y el máximo en 3.388 mg kg⁻¹ (F4), con una media de 2.340 mg kg⁻¹. Siguiendo con el orden en función de la abundancia encontramos al As, Cr y finalmente el Cd. Las concentraciones de As se sitúan entre 168 mg kg⁻¹ (D3) hasta 403 mg kg⁻¹ (D3) y una media de 287 mg kg⁻¹. Las concentraciones de Cr tienen una media de 82,8 mg kg⁻¹, con una mínima de 49 mg kg⁻¹ en E1 hasta 99 mg kg⁻¹ en F6. Finalmente, el Cd no supera los 12 mg kg⁻¹ alcanzados en F4 y F6.

En cuanto a W, se obtuvieron valores de Pb, Cd y Zn por debajo de los alcanzados en la zona de estudio, y concentraciones de As dentro del rango del set de muestras de Mazarrón. Los niveles de Cr fueron inferiores al límite de detección del equipo.

La totalidad de elementos medidos se encuentra en Anexo 1.

3.4 Mineralogía

El análisis semicuantitativo obtenido para las muestras se adjunta en Tabla 10. Los minerales de interés en la formación de DAM son principalmente los sulfuros mencionados anteriormente en Tabla 1.

Las muestras están mayoritariamente constituidas por cuarzo, minerales de arcilla y feldespatos, que en su conjunto representan entre el 47 y el 61% del total. Los sulfuros de principal interés para la formación de DAM (pirita, marcasita, calcopirita, calcosina, esfalerita, galena y cinabrio) representan entre el 7% (E1) hasta el 13% (muestras B2 y F4) del total. De estos sulfuros, la pirita alcanza valores entre 1 a 8%, rango definido por las muestras E1 y F4 respectivamente. El segundo lugar en abundancia es ocupado indistintamente por esfalerita y marcasita, con rangos entre 2% (D3 y F4) a 5% (E1) para la esfalerita, y entre 1% (E1) a 3% (D3 y F6) para la marcasita. Calcopirita y galena son dos minerales poco presentes, con solo un 1% en las muestras B2 y F4. Respecto a la galena, se detectaron trazas excepto en la muestra B2, con un 1%.

No se detectaron carbonatos en la caracterización mineralógica.

En el caso de W el cuarzo, minerales de arcilla y feldespatos representan el 71% de la muestra, con igual porcentaje de los dos primeros (31% cada uno). La suma de sulfuros de interés alcanza el 7%, con un mayor porcentaje de esfalerita (3%) y solo un 1 % de pirita. Se detectó copiapita (3%) un sulfato de hierro hidratado.

Tabla 10. Análisis semi cuantitativo (SQ) de la mineralogía de las muestras

Mineral	B2	D3	E1	F4	F6	W
(%) Cuarzo	32	43	38	28	29	31
(%) Feldespato alcalino	7	-	11	6	6	9
(%) Plagioclasas	-	4	-	7	-	-
(%) Ortoclasa	3	5	3	-	3	2
(%) Filosilicatos (minerales de arcilla)	15	11	12	13	22	31
(%) Yeso	5	2	7	10	8	-
(%) Pirita**	4	4	1	8	3	1

Mineral	B2	D3	E1	F4	F6	W
(%) Marcasita**	2	3	1	-	3	-
(%) Calcopirita**	1	-	-	1	-	1
(%) Calcosina**	2	2	-	2	2	2
(%) Esfalerita**	3	2	5	2	2	3
(%) Galena**	1	-	-	-	Trazas	Trazas
(%) Cinabrio**	Trazas	-	-	-	-	-
(%) Hematita	2	1	-	3	2	1
(%) Magnetita	1	-	-	1	1	-
(%) Goetita	-	2	2	2	3	1
(%) Gipsita	2	-	-	-	-	-
(%) Óx. de Ca Al hidratado	6	4	1	4	4	3
(%) Caolinita	-	6	3	5	9	3
(%) Alunita	3	3	3	2	-	-
(%) Baritina	1	1	-	1	-	2
(%) Cerusita	1	-	-	-	-	-
(%) Jarosita	9	7	12	4	2	5
(%) Siderita	-	-	1	1	1	2
(%) Copiapita	-	-	-	-	-	3

Nota: -: no detectado; Trazas: menor a 1%

3.5 Morfología y Química

La muestra analizada corresponde a F4, seleccionada por su mayor porcentaje de pirita (8%) determinado mediante DRX del grupo de muestras pertenecientes a la zona de estudio. La muestra presenta, a 90x de aumento, granos de diferentes tamaños y redondez (Figura 7). Se aprecia que las superficies están cubiertas por partículas de menor tamaño. La imagen mediante BSE permite distinguir partículas de tonos claros, compuestas por minerales con elementos más pesados y sobre los cuales se centró la atención. Sobre estas partículas se realizaron microanálisis químicos donde se identifican Fe y S, representados en Figura 7.

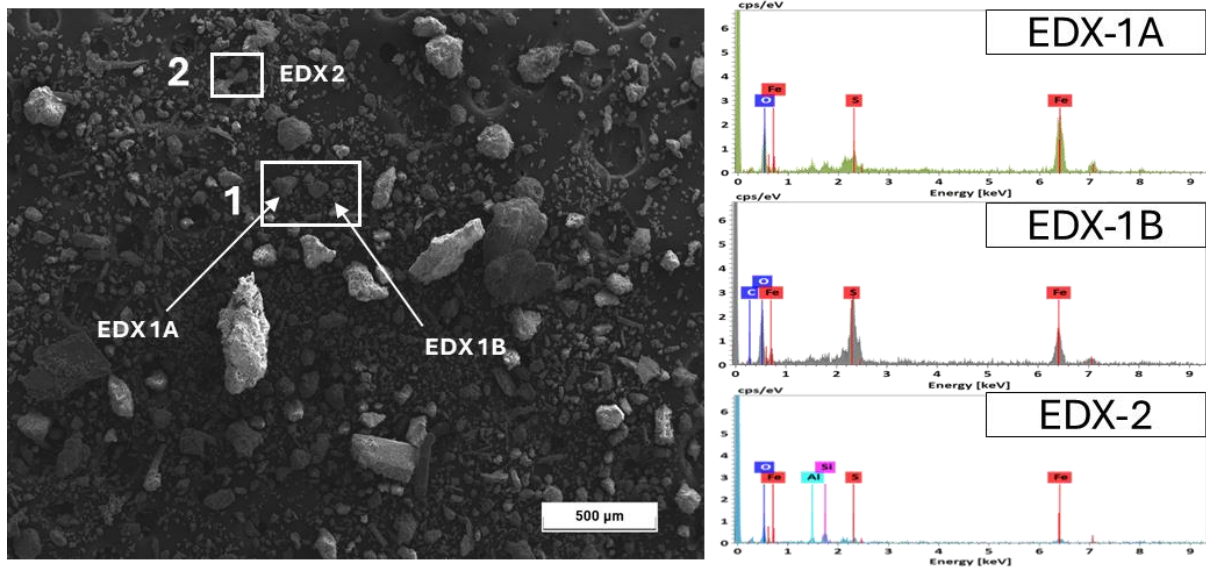


Figura 7. Imagen MEB y espectros EDX de la muestra F4 a 90x. Imagen BSE, la escala de grises está relacionada a la composición del material, siendo más blanca cuando se trata de elementos pesados y oscura en elementos livianos. Zona 1 y Zona 2 corresponden a zonas de interés que son descritas a continuación. A la derecha, espectros EDX.

La Figura 8 corresponde a una imagen de mayor detalle de la zona 1 de la Figura 7 donde se observa la heterogeneidad de tamaño y formas de las partículas, desde partículas elongadas a granos redondeados y subredondeados, donde se aprecia en todos ellos el recubrimiento de partículas, o minerales, de un menor tamaño. Los minerales que recubren los granos se observan en Figura 8B con mayor detalle. Existen diferencias en este recubrimiento en cuanto a la forma y composición de estos minerales. La imagen BSE permite apreciar dos tonalidades, siendo la más clara la que contiene Pb y presenta una forma más amorfa, y las tonalidades más oscuras presentan un contenido de Fe y S, y una forma más cristalina. Estos cristales, con un tamaño nano y micrométrico, presentan un hábito cubico y octaédrico (Figura 8C).

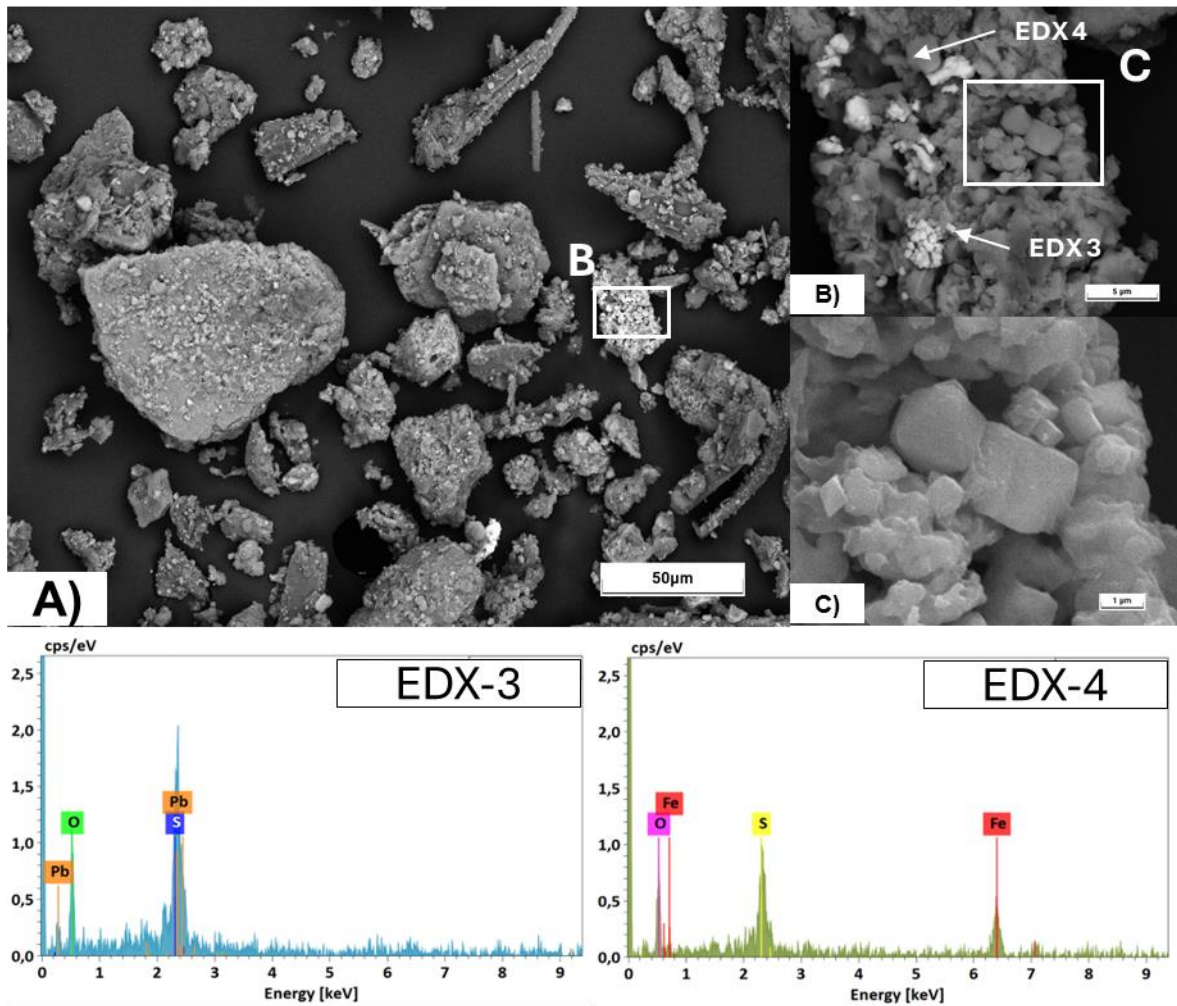


Figura 8. Imagen MEB y espectros EDX de la Zona 1.
 (A) Imagen BSE a 1.000x. (B) Imagen BSE a 10.000x. (C) Imagen SE a 30.000x. Debajo, espectros EDX.

En la zona 2 de la muestra analizada (Figura 9) se observan diferentes granos con un recubrimiento de partículas de menor tamaño, de forma similar a la imagen analizada anteriormente. Nuevamente, las partículas de tono más claro presentan una composición de Pb y S y una cristalinidad baja al ser comparadas con las partículas de tono más oscuro en BSE (Figura 9 B), que están constituidas por Fe y S, según los microanálisis realizados, y constan con un hábito cristalino.

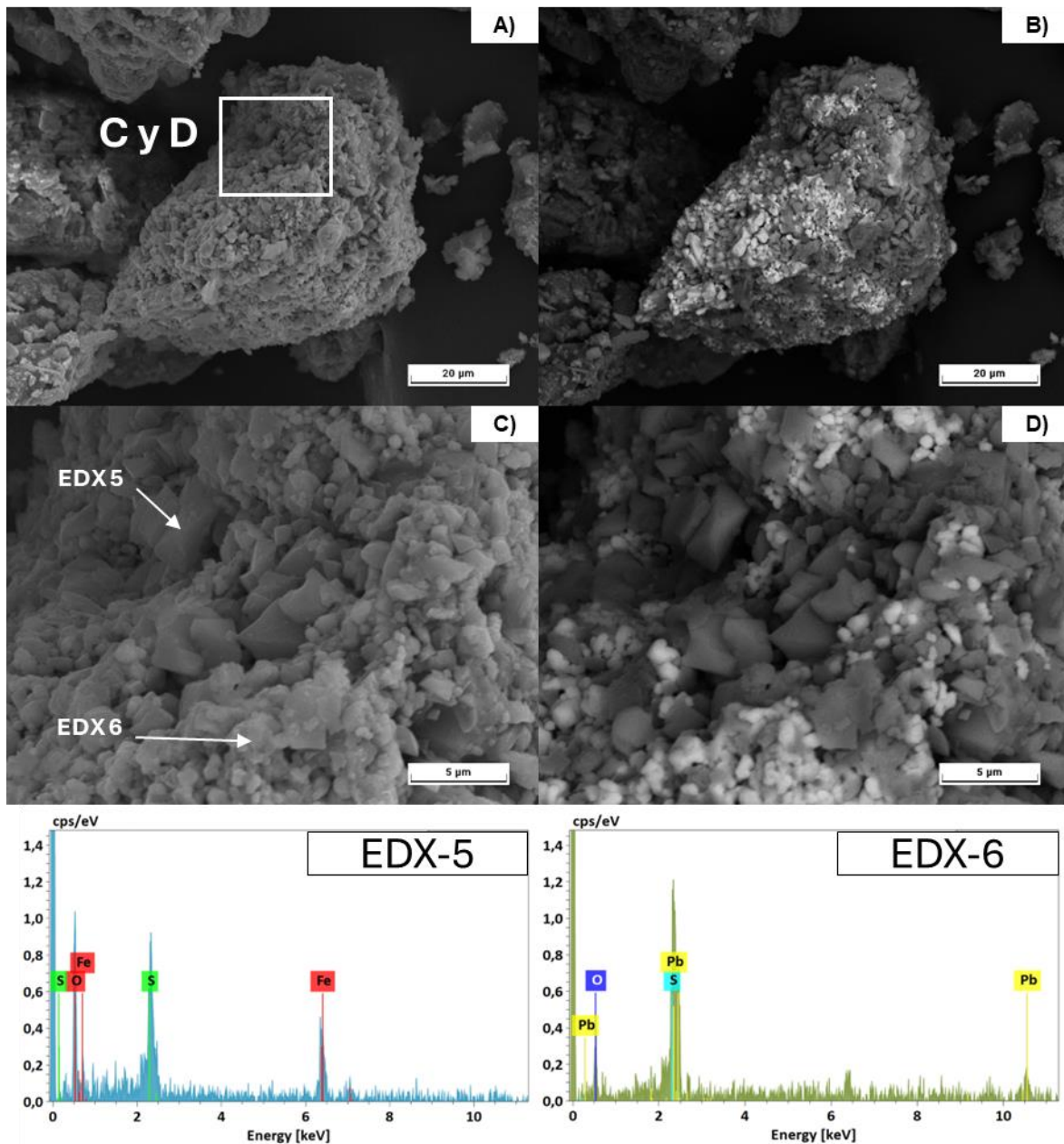


Figura 9. Imagen MEB y espectros EDX de la Zona 2. (A) Imagen SE a 2.500x. (B) Imagen BSE a 2.500x. (C) Imagen SE a 10.000x.(D) Imagen BSE a 10.000x. Debajo, espectros EDX.

Finalmente, observando en detalle los cristales de pirita de la zona 2 es posible observar la superficie del mineral, donde se aprecia un cristal octaédrico con caras parcialmente rugosas. La imagen mediante retrodispersados (BSE) confirma la similitud en composición elemental.

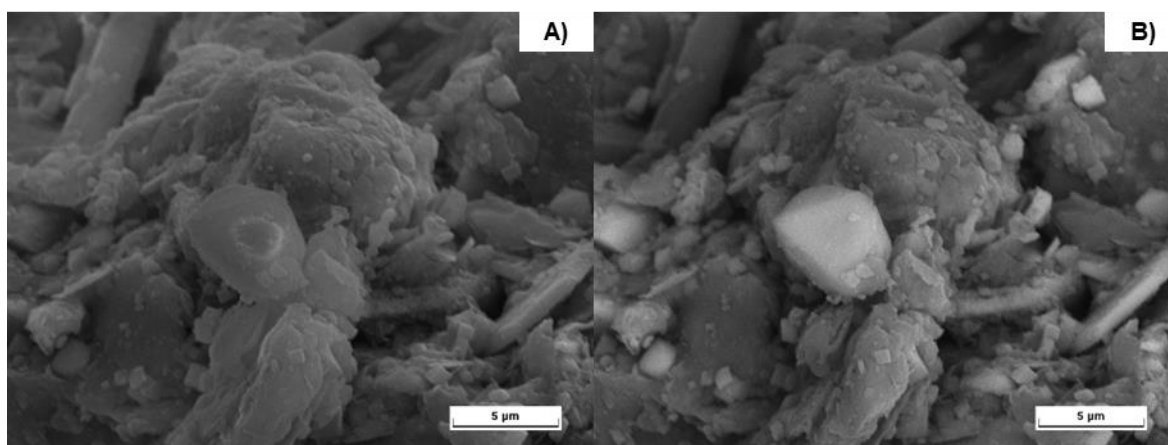


Figura 10. Imagen SE y BSE de cristales en Zona 2 a 10.000x

3.6 Potencial de Generación de Drenaje Ácido

Los potenciales de generación de acidez (PA), potencial de neutralización (PN), así como el potencial neto de neutralización (PNN) y la razón de potencial de neutralización (RPN) de las muestras se presenta en Tabla 11.

PA se encuentra en el rango definido entre 134 a 241 kg $\text{CaCO}_3_{\text{eq}} \text{ t}^{-1}$ de las muestras F6 y E1 respectivamente, con una media de 190 kg $\text{CaCO}_3_{\text{eq}} \text{ t}^{-1}$. El valor alcanzado para la muestra de comparación W se encuentra dentro del rango de las obtenidas para Mazarrón. Por otro lado, en todas las muestras PN toma valores negativos, entre -22,35 hasta -11,58 kg $\text{CaCO}_3_{\text{eq}} \text{ t}^{-1}$, definidos por las muestras F4 y B2 respectivamente, y una media de 16,95 kg $\text{CaCO}_3_{\text{eq}} \text{ t}^{-1}$. Para el caso de W, el valor obtenido es más negativo que los observados en la zona de estudio, llegando a -57,65 kg $\text{CaCO}_3_{\text{eq}} \text{ t}^{-1}$.

En cuanto a los parámetros calculados en base a PA y PN, el potencial neto de neutralización (PNN) es negativo en todos los casos, entre -263,53 kg $\text{CaCO}_3_{\text{eq}} \text{ t}^{-1}$ (E1) hasta -147,64 kg $\text{CaCO}_3_{\text{eq}} \text{ t}^{-1}$ (F6), y con un valor medio de -206,93 kg $\text{CaCO}_3_{\text{eq}} \text{ t}^{-1}$. La muestra W presenta un valor ligeramente superior a la media obtenida en la zona de estudio. En cuanto a la razón del potencial de neutralización (RPN), es en todos los casos inferior a 1. Fueron obtenidos valores entre 0,06 hasta 0,13 definido por las muestras B2 y F4 respectivamente, y con una media de 0,09. En cambio, W presenta una RPN alto en comparación a la zona de estudio, de 0,36.

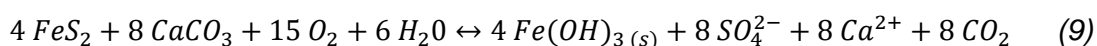
Tabla 11. PA, PN, PNN y RPN de las muestras

Muestra	PA (kg CaCO₃ eq t⁻¹)	PN (kg CaCO₃ eq t⁻¹)	PNN (kg CaCO₃ eq t⁻¹)	RPN
B2	210	-11,58	-221,39	0,06
D3	186	-15,55	-201,19	0,08
E1	241	-22,06	-263,53	0,09
F4	179	-22,35	-200,90	0,13
F6	134	-13,21	-147,64	0,10
W	161	-57,65	-218,66	0,36
Media	190	-16,95	-206,93	0,09

4. DISCUSIÓN

4.1 Generación y Estimación del Potencial de Acidez y Movilidad de EPTs

Este trabajo consideró el potencial de acidez en función del porcentaje de S determinado mediante FRX-DE, lo que tiende a sobreestimar la generación de DAM al considerar que todo el S de la muestra se encuentra disponible para ser oxidado. Sin embargo, en vista de la semicuantificación determinada mediante DRX que señala la existencia de otros minerales de S, es prudente considerar también un PA en base a las cantidades de pirita determinadas (en adelante, PA*). Para ello, en base a la Ecuación 9 que muestra la estequiometría del proceso de neutralización, y considerando que CaCO₃ y FeS₂ son las principales especies para consumir y generar ácido respectivamente, se determinó el factor de conversión para el cálculo.



De la reacción estequiométrica anterior se deriva la razón de acidez para estimar PA*:

$$PA^* (\text{kg CaCO}_{3\text{eq}} \text{t}^{-1}) = \% \text{Pirita} \times 16,7 \quad (10)$$

Se realizó la comparación de los valores obtenidos entre PA y PA*, junto con los PNN y las RPN, los que se presentan en Tabla 12.

Tabla 12. Comparación de PA, PNN y RPN calculados en base al contenido porcentual de S y pirita

Muestra	Pirita	PA	PA*	PNN	PNN*	RPN	RPN*	ΔPA	ΔPNN	ΔRPN
	% SQ	kg CaCO _{3eq} t ⁻¹								
B2	4	209,82	66,80	-221,39	-78,38	-0,06	-0,17	-68%	65%	214%
D3	4	185,64	66,80	-201,19	-82,35	-0,08	-0,23	-64%	59%	178%
E1	1	241,47	16,70	-263,53	-38,76	-0,09	-1,32	-93%	85%	1.346%
F4	8	178,55	133,60	-200,90	-155,95	-0,13	-0,17	-25%	22%	34%
F6	3	134,43	50,10	-147,64	-63,31	-0,10	-0,26	-63%	57%	168%
W	1	161,01	16,70	-218,66	-74,35	-0,36	-3,45	-90%	66%	864%

Se aprecia una disminución de PA entre 25 a 93% en las muestras del área de estudio, con la máxima variabilidad en las muestras correspondiente a residuos mineros, mientras que la disminución en las muestras de suelos se mantiene en un rango acotado entre 63 a 68%. También se observa un aumento del PNN entre 22 a 85%, donde nuevamente los suelos tuvieron un rango de variación más reducido (entre 59 a 65%), y, finalmente, un aumento de la RPN entre 34 a 1.346%, donde nuevamente los suelos mantienen su variación en un

rango relativamente cercano (entre 168 a 214%). Pese a la disminución del PA, todos los materiales se siguen considerando generadores de DAM por su PNN inferior al valor umbral de $-20 \text{ kg CaCO}_3 \text{ eq t}^{-1}$, aun cuando algunos autores afirman que un material es capaz de formar DAM cuando los valores de PNN son inferiores a $-5 \text{ kg CaCO}_3 \text{ eq t}^{-1}$ (Sobek *et al.*, 1978; Lawrence & Wang, 1997). Esto indica que aun cuando hay diferencias en los potenciales calculados con ambos métodos de estimación, es decir, considerando el contenido de S (PA) y el contenido de pirita (PA*), la interpretación final es la misma: existe potencial de generación de DAM en la zona estudiada, puesto que la capacidad de generación de ácido supera ampliamente la capacidad de neutralizar el ácido producido en las muestras analizadas. Por lo tanto, para determinar la probabilidad de generación de DAM en la zona de estudio, ambas metodologías de cálculo del potencial de acidez son válidas.

Ahora bien, para estimar la cantidad de enmendante a utilizar, en la forma de carbonato u otro, si se debe hacer diferencia. Es recomendable estimar PA en función del porcentaje de pirita para no sobreestimar las cantidades de enmienda a aplicar, basándose en que un PA en función de contenido porcentual de S sobreestima la generación de ácido al asumir que todo el S se encuentra en forma de pirita, cuando la mineralogía ha determinado la existencia de otras formas minerales con S que no son generadoras de acidez. Además, el análisis por MEB ha demostrado que la estimación de pirita mediante DRX es bastante acertada, no así para la galena, donde la difracción infraestimó la presencia de este mineral que si fue observable mediante MEB y microanálisis, tema que es discutido más adelante. Una sobreestimación de las cantidades de enmendante a utilizar podría generar altos sobrecostos innecesarios al proyecto, junto a un poco efectividad de la restauración/remediación.

A modo de ejemplo, se calculó el costo aproximado del agente enmendante en una remediación considerando las tres balsas de residuos mineros ubicadas en la zona minera de Mazarrón y descritas por Arránz-González *et al.* (2016), con códigos 976-II-3-005, 976-II-3-006 y 976-II-3-007 del inventario de instalaciones abandonadas de residuos mineros realizado en España por el IGME e identificadas en Figura 11, de las cuales 976-II-3-006 corresponde a la muestra E1 (Arranz-González *et al.*, 2022). El volumen estimado por los autores para las balsas en conjunto es de 350.000 m^3 de residuos ricos en sulfuros, y estimando una densidad de 2 t/m^3 y un costo por kg de enmendante de 150 € t^{-1} , se obtienen valores de $€27.670.650.000$ utilizando PNN y de $€4.069.800.000$ utilizando PNN*, es decir, en base al contenido porcentual de pirita. Esta última aproximación involucra una disminución del 85% del costo estimado. Esta aproximación económica demuestra que la aplicación de enmienda en la totalidad de los residuos mineros es económicamente inviable,

por lo que habría que considerar una intervención solo en los 80 cm superiores para hacer el proyecto viable. Independientemente de la profundidad considerada para la realización de la enmienda, el ahorro utilizando la estimación en base al contenido porcentual de pirita, y no de S, se mantendría entorno a un 85%.

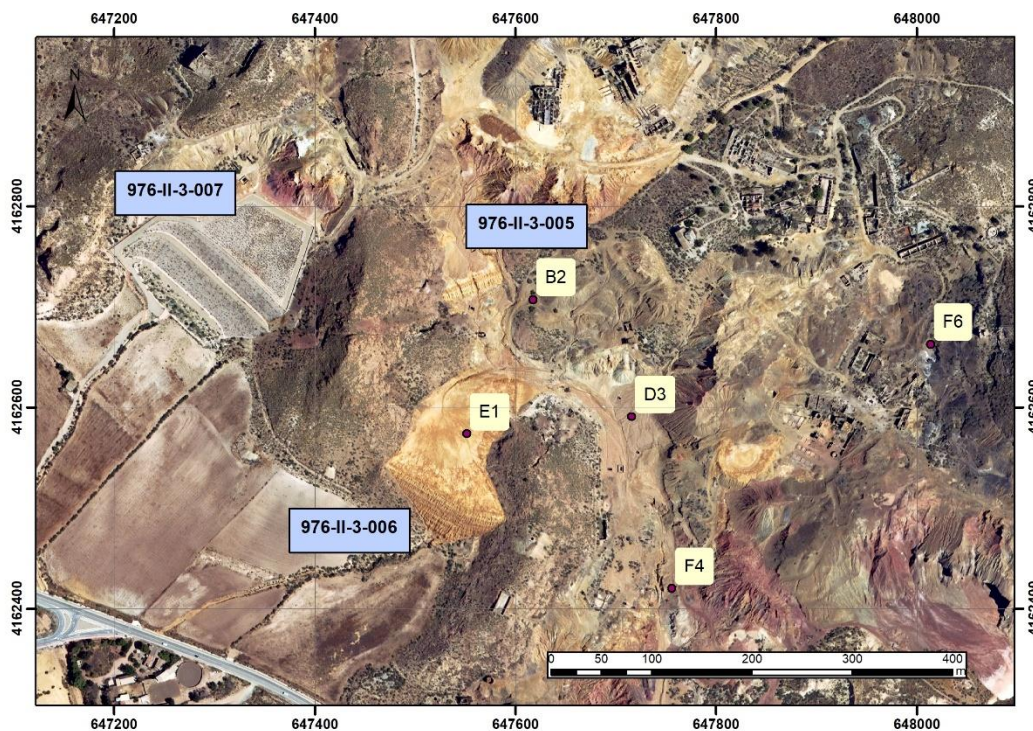


Figura 11. Identificación de balsas mineras en base al código del inventario de instalaciones abandonadas de residuos mineros (IGME)

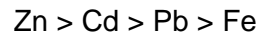
Fuente: Adaptado de Arranz-González *et al.* (2022)

Por otro lado, en cuanto a la movilidad de EPTs, se calcularon las razones de disolución de Fe, Pb, Cd y Zn en base al contenido disuelto en los elutriados generados medidos por AAS y las determinaciones elementales realizadas para los materiales mediante FRX-DE, que se presentan en Tabla 13.

Tabla 13. Solubilidad de Fe, Pb, Cd y Zn determinada

Muestra	Fe soluble (%)	Pb soluble (%)	Cd soluble (%)	Zn soluble (%)
B2	$1,17 \times 10^{-04}$	0,0279	-	3,76
D3	$1,01 \times 10^{-03}$	0,0339	13,3	21,8
E1	0,150	-	17,4	46,5
F4	$7,92 \times 10^{-04}$	0,0339	24,4	33,5
F6	$7,18 \times 10^{-05}$	0,0325	7,53	2,63
W	18,3	-	-	153%*

En general, la movilidad de los elementos analizados ordenadas de forma decreciente sigue la siguiente secuencia:



La movilidad del Cd y el Zn es mayor comparada con los otros elementos analizados, lo que concuerda con que en condiciones de suelos ácidos y en presencia de oxígeno, estos metales presentan particularmente facilidad para la movilidad (Kabata-Pendias, 2004). De estos EPTs analizados, se debe prestar atención al Cd por ser carcinogénico (IARC, 1976 & 1993). Otros elementos carcinogénicos y con una variedad de efectos en la salud de la población que están presentes en la zona son As y, en menor cantidad Cr, del cual se considera problemático para la salud de la población el Cr(VI) (IARC 1990, 2004 & 2012). La movilidad de estos elementos químicos no fue determinada para la zona de estudio, aunque la movilidad del As es baja a pH ácidos en comparación a pH alcalinos (Rubinos *et al.*, 2010) y las cantidades de Cr en la zona de estudio son bajas. En cuanto al Fe, su movilidad es mínima, del orden de 10^{-3} – 10^{-4} %, con excepción de E1 y W, ambos residuos mineros, que presenta una mayor movilidad de este metal. Por último respecto al Pb, los porcentajes de solubilidad son parecidos entre sí, indistintamente del tipo de muestra (suelo o residuo minero).

Por otro lado, analizando el efecto de la mineralogía en la neutralización de generación de DAM y disminución de EPTs en solución, la muestra F6 tiene altos valores medidos en la muestra sólida de Fe (49,1%), Zn (3.191 mg kg^{-1} , muy cercano al máximo), Cd (12 mg kg^{-1} , que corresponde al máximo) y Pb (6.072 mg kg^{-1} , que corresponde al máximo). Sin embargo, presenta la mínima solubilidad para todos los elementos analizados (Tabla 13). Esto, junto a su mineralogía abundante en yesos y arcillas (39%) en comparación a las demás muestras, y el mayor porcentaje de arenas (83,2%) con la correspondiente menor área superficial, son características influenciadoras en que, en particular, esta muestra tiene el PNN más alto del conjunto y que ocurran procesos de adsorción de los EPTs, que disminuyen las cantidades en disolución. En el resto de las muestras, el efecto de amortiguación o neutralización de la mineralogía es más difícil de vislumbrar.

En el caso de E1 y W, ambos residuos mineros pero obtenidos desde distintas locaciones, tienen las tasas de solubilidad de Fe y Zn más altas, pese a que en el cálculo de la solubilidad de Zn para la muestra W exista una posible subestimación del contenido elemental determinado mediante FRX-DE y una sobreestimación de Zn disuelto en el elutriado medido mediante AAS, lo que da como resultado un valor mayor al 100%. Una menor exactitud en la medición de Zn por parte del equipo de FRX y la dilución de la muestra de elutriado por su alta concentración para realizar la medición por AAS algunas

veces dan lugar a este tipo de errores, que en este caso en particular hacen suponer que la solubilidad del Zn es muy alta, aun cuando no se ha podido determinar de manera exacta el porcentaje.

Finalmente, el bajo pH de los elutriados son indicadores de que los procesos de generación de DAM ya están activos, y al agregar agua a la muestra sólida se solubilizan las fracciones más ácidas. En el caso de E1, se reafirma esta hipótesis por el alto porcentaje de jarosita, que se ha demostrado es generada por oxidación de la pirita en presencia de bacterias catalizadoras (Liu *et al.*, 2011; Márquez Godoy *et al.*, 2012).

4.2 Relaciones entre los Parámetros

4.2.1 Relaciones en el Potencial de Acidez

Se analizó la relación de PA y PA* con el pH y la conductividad eléctrica de los elutriados (Figura 12), donde se evidenció la poca relación del potencial de acidez, independiente del parámetro usado para su cálculo, con el pH del elutriado. Esto es esperable, puesto que los elementos que entran en solución en los elutriados y liberan sus protones generando pH ácido solo evidencian la ocurrencia actual o pasada de fenómenos de oxidación de sulfuros, pero no son indicador del potencial futuro de generación de acidez. Respecto a la conductividad eléctrica, tampoco es posible determinar una relación clara.

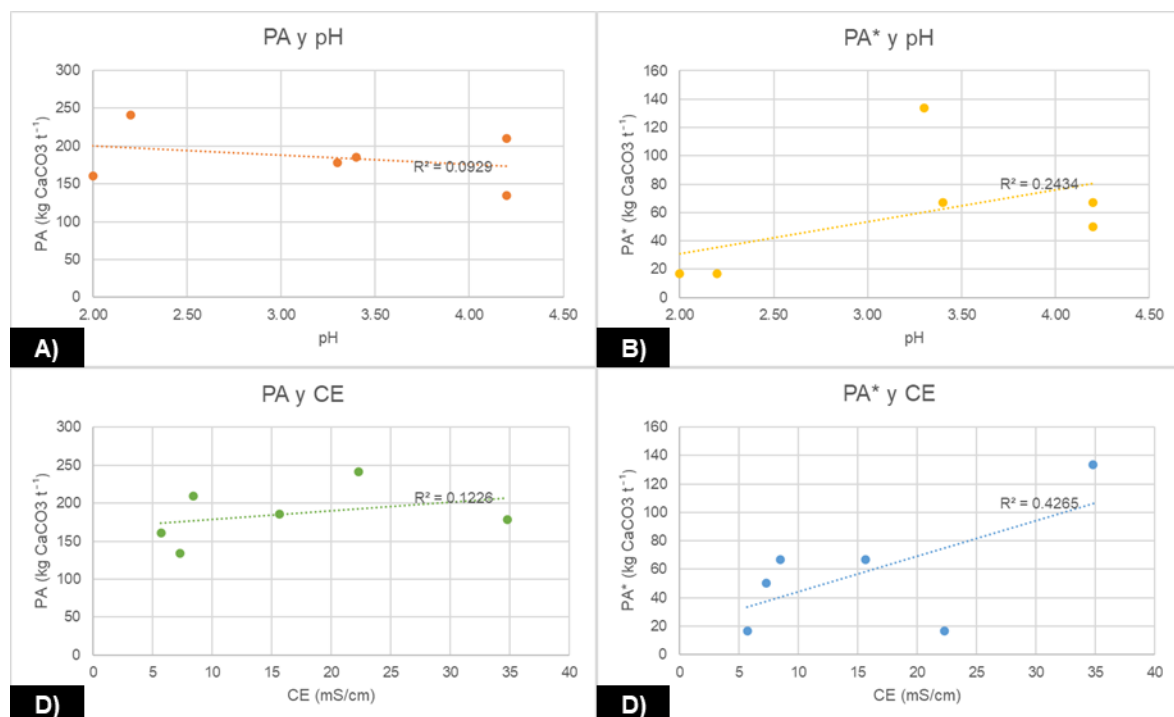


Figura 12. Relación entre PA y PA* con pH y CE (A) PA y pH; (B) PA* y pH; (C) PA y CE; (D) PA* y CE.

4.2.2 Relaciones entre Algunas Mineralogías y Ciertos Contenidos Elementales

Se graficaron los contenidos de esfalerita (ZnS) y pirita (FeS_2) calculados mediante semicuantificación respecto del contenido porcentual de Zn y S respectivamente, siendo estos últimos estimados mediante FRX-DE. Para ambos casos no se aprecia una relación clara, por lo tanto, y especialmente en el caso de la pirita, no es posible estimar su abundancia en función del contenido de S. Esto refuerza la idea de la necesidad de estimar el contenido de pirita directamente mediante un estudio de la mineralogía, y no inferirlo desde la concentración de S u otros métodos indirectos.

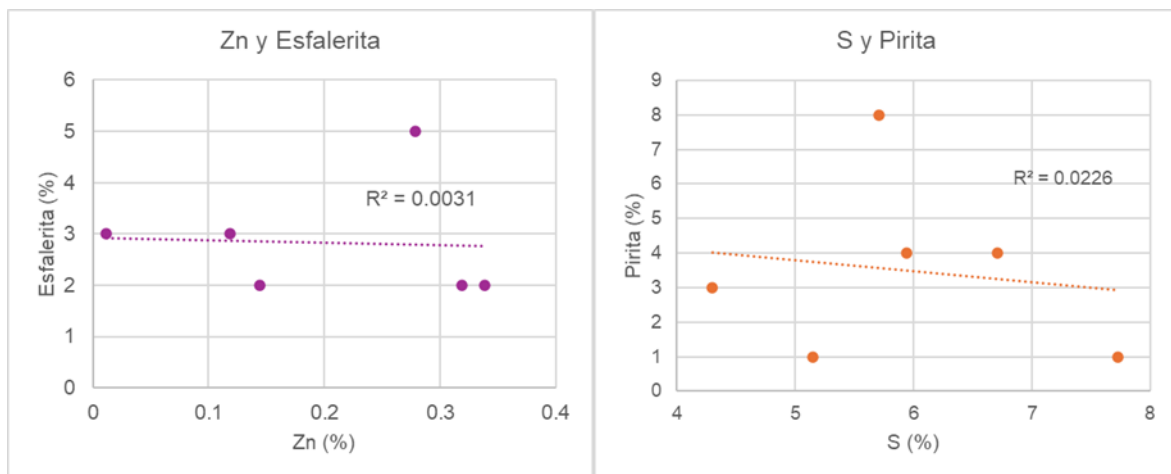


Figura 13. Relación entre los contenidos porcentuales de esfalerita/Zn y pirita/S

Se intentó analizar la relación entre el contenido de galena (PbS) y Pb, pero no fue posible debido a la subestimación del contenido del mineral mediante DRX, tema que es discutido más adelante.

4.2.3 Correlaciones en la Estimación del Potencial Neto de Neutralización

Se analizaron posibles correlaciones entre el potencial neto de neutralización (PNN) y la cantidad de finos de las muestras; el contenido porcentual de arenas, limos y arcillas y los porcentajes de pirita y azufre, considerados en teoría de interés para el proceso de DAM. Se calcularon los valores de correlación para PNN y PNN* (Figura 14) mediante el entorno de desarrollo integrado de R 3.6.0, *Rstudio* versión 2024.04.2-764. En este software, se utilizó el paquete *Corrplot* versión 0.92 para realizar las matrices de correlación.

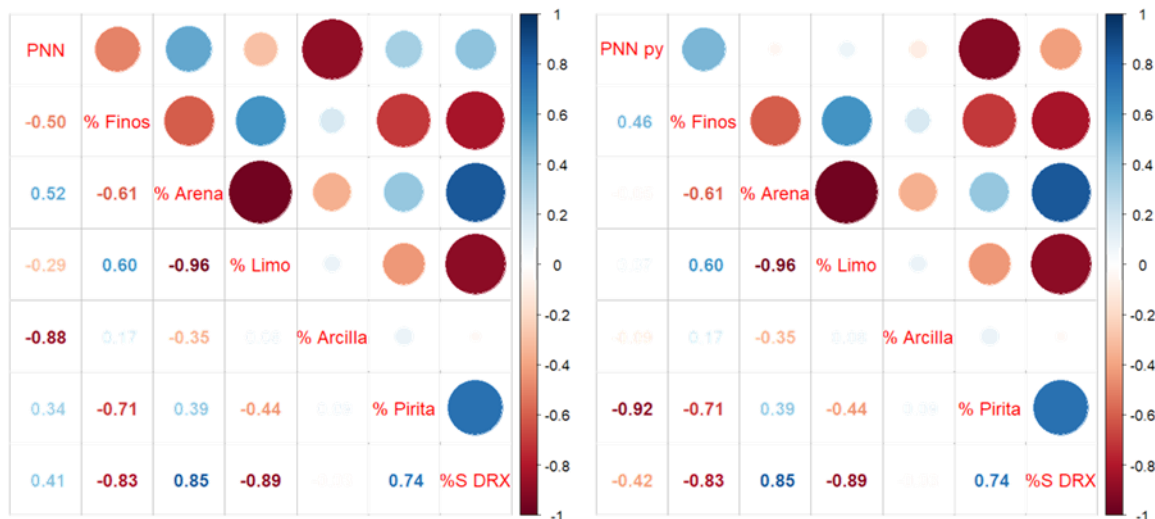


Figura 14. Matriz de correlación de PNN y PNN*
 La matriz de la izquierda corresponde a PNN, y la de la derecha, a PNN*.

Para PNN se observa una correlación negativa fuerte (menor a -0,8) con el contenido porcentual de arcilla, leve negativa para el contenido de finos, y leve positiva para el contenido de arenas. La fuerte correlación con las arcillas podría hacer inferir que los principales causantes de la generación de acidez se encuentran en esta fracción granulométrica, aun cuando la correlación entre el porcentaje de arcillas y el de S sea bajo.

En el caso de PNN*, esta correlación con las arcillas disminuye significativamente. Solo se aprecia como fuertemente correlacionada (-0,92) con el porcentaje de pirita, que concuerda con el hecho de que el PA* utilizado para el cálculo de PNN* está calculado en base a la concentración de este mineral. Para los demás parámetros la correlación es leve o casi inexistente.

Entre los demás parámetros, el contenido porcentual de S tiene una fuerte correlación positiva con el porcentaje de arenas, y fuertemente negativa con el de limos, lo que podría indicar que las mineralogías ricas en S suelen tener granulometrías mayores.

4.3 Diferencias y Similitudes en los Materiales

Los procesos asociados a la generación de DAM son dependientes de la superficie expuesta al agua y al aire, la que es inversamente proporcional al tamaño de partícula. Considerando que tamaños menores a 2 mm son reactivos, las muestras en el área de estudio están mayormente constituidas por este tamaño de granos. Dentro de esta fracción reactiva, para todas las muestras se determinó que las arenas son mayoritarias, pero el contenido en limos y arcillas es importante. Es destacable que, dentro de la heterogeneidad de las muestras, las granulometrías y clasificación textural son similares, lo que facilita el

agrupamiento en cuanto al análisis y posible gestión respecto a este parámetro. Si es destacable el porcentaje de finos de la muestra de comparación W, lo que concuerda con su contexto minero y la alta generación de DAM en su entorno.

Al analizar los resultados obtenidos diferenciando por el tipo de material, saltan a la vista las siguientes características para los residuos mineros en contraposición a los suelos:

- Los porcentajes de arcilla son mayores, lo que implica una mayor superficie específica en contacto con agua, aire y bacterias.
- Los pH de elutriados alcanzan valores de acidez más altos, lo que pone de manifiesto que ya están ocurriendo procesos de generación de DAM y que la generación del elutriado solubiliza las sustancias ácidas generadas.
- La CE es mayor, lo que indica una mayor cantidad de sales solubles.
- La solubilidad de Cd y Zn es mayor al ser comparada con los valores de solubilidad calculados para suelos.
- En cuanto a su composición elemental, las muestras de residuos mineros tienen menor cantidad de Al y mayor cantidad de Zn y As.
- En cuanto a la mineralogía determinada por DRX, en las muestras de residuos existe mayor variabilidad de pirita y esfalerita, mientras que las muestras de suelos tienen valores similares de estos minerales.
- Los valores de PN son menores y las RPN más altas.

En general, los resultados señalan que los residuos mineros de Mazarrón ya sufren problemas de generación de DAM.

4.4 Identificación de Pirita y Galena

Respecto a la pirita, el MEB confirma que el mineral conformado por Fe y S es pirita y no marcasita por el hábito. En las imágenes a 10.000x y 30.000x fue posible distinguir pirita en cristales cúbicos y octogonales. En general, las aristas de las formas cristalinas de este mineral no superan 1µm y es posible distinguir formas aún más pequeñas, nanométricas, que podrían considerarse neoformadas. Este tamaño reducido podría ser una característica común en las demás muestras, aunque es necesario realizar estudios detallados al respecto. El tamaño también conlleva a que los granos de pirita tengan una mayor área superficial, lo que a su vez implica una mayor cantidad de sulfuro en contacto potencial con agua y oxígeno ambiental, la triada de principales generadores de DAM (USEPA, 1994).

Finalmente, también fue posible distinguir evidencia de disolución en la superficie de los cristales, en forma de aristas redondeadas y no rectilíneas, formadas por posible disolución de Fe y S desde la estructura cristalina. Esto concuerda con que la oxidación superficial

ocurre de forma no uniforme, especialmente en los bordes de los granos, esquinas, hendiduras y fracturas (McKibben & Barnes, 1986).

De forma adicional, se intentó obtener concentrados de pirita mediante un proceso de separación magnética Frantz y la revisión por MEB de algunos granos seleccionados, aplicado a las muestras B2, D3 y E1. En Anexo 2 se detalla la metodología de separación utilizada. No se detectó pirita siguiendo esta metodología, muy probablemente porque el tamaño de los cristales de este mineral (determinados en la muestra F4) son inferiores a la granulometría trabajada con el método de separación, lo que hace sospechar que la pirita en las muestras a las que se aplicó separación magnética es también de tamaño reducido. En cuanto a los granos seleccionados para análisis, estos correspondían mayoritariamente a galena, aunque también se detectaron cuarzos con forma alargada, y zircones (Imágenes MEB mediante SE y BSE, y espectros DRX de microanálisis que confirman la composición elemental, en Anexo 3).

Respecto a la galena, la difracción de rayos X arrojó o trazas o no detectaron la presencia del mineral en las muestras. Sin embargo, se observaron los materiales con lupa binocular encontrándose en todos granos minerales de color gris metálico y formas cubicas algo irregulares, con exfoliación marcada, muy similares. Estos granos también fueron analizados mediante MEB tanto en la muestra F4 presentada en la sección de resultados, como en la muestra B2 analizada de forma adicional con separación magnética, confirmándose la mineralogía (Anexo 3). La subestimación del método de DRX podría deberse a la baja cristalinidad de la galena en la zona de estudio y al reducido tamaño, factores que afectan la precisión de la medición.

4.5 Desafíos en la Determinación del Potencial de Neutralización

En la aplicación del método de Usher *et al.* (2003) para todas las muestras fue necesario utilizar cantidades de ácido hasta 10 veces por debajo del mínimo rango detallado en el método, como fue explicado en la sección 2.5.2, y así poder mantenerse dentro de los valores de pH necesarios para la determinación. Esto era esperable al realizar la evaluación cualitativa de efervescencia, negativa en todos los casos, junto al pH ácido de los elutriados.

Sin embargo, y en base a esta experiencia, se recomienda que en materiales con tendencia a generar elutriados de pH ácido y donde la evaluación cualitativa determine que son nada efervescentes, se realice una medición adicional de pH a las 2 horas de iniciado el experimento. Esto con el objetivo de evaluar si solo con la primera adición de HCl ya se alcanza un pH inferior a 2,0, por debajo del rango, y continuar el experimento con la segunda dosis de ácido probablemente aumente aún más la acidez. En su lugar, es

preferible iniciar una nueva determinación iniciando con cantidades iniciales de ácido menores, para hacer más eficiente el proceso.

Si se tratase de pocas muestras, sería recomendable realizar el experimento por duplicado, utilizando en una de las muestras una cantidad menor de ácido a la descrita por el autor.

4.6 Consideraciones para Futuras Actuaciones

La triada sulfuros, agua y oxígeno son necesarios para la formación del DAM, por lo tanto, los ciclos de lluvias estivales seguidos de periodos de sequía, especialmente en los veranos secos mediterráneos, alimentan una ciclicidad de comportamiento húmedo/seco, lo que crea temporadas en que ocurre oxidación y disolución de EPTs, seguidos de periodos de precipitación y aparición de eflorescencias.

Un componente importante relacionado al DAM es determinar hacia donde fluyen los efluentes ácidos enriquecidos en EPTs, ya sea como flujo superficial o como su infiltración a acuíferos subterráneos. Este desplazamiento es el que determina el área de impacto del DAM, lo que ha quedado fuera del alcance de este trabajo.

Se debe tener en cuenta que esta primera caracterización fue una aproximación a la capacidad de generación de ácido y neutralización, en donde se analizaron muestras en un zona con un diámetro aproximado de 300 m, en la parte SO de lo que se podría denominar el complejo minero abandonado de Mazarrón.

5. CONCLUSIONES

En base a los resultados obtenidos y la información analizada, es posible concluir lo siguiente:

- La zona de estudio presenta un potencial neto de neutralización (PNN) bajo, con valores entre -155,9 a -38,7 $\text{CaCO}_3 \text{ eq t}^{-1}$ si se utiliza una estimación en base al contenido en pirita. Esto denota un alto riesgo de generación de drenaje ácido de mina, tanto en residuos como en suelos.
- Se deben realizar estudios mineralógicos para determinar el contenido de pirita, la que presenta cierta variabilidad espacial, y respecto a la cual se ha demostrado que la cuantificación mediante DRX es eficiente.
- En base a lo anterior, es conveniente estimar las cantidades de enmendante a utilizar en forma de $\text{CaCO}_3 \text{ eq}$ en base al contenido porcentual de pirita, lo que generaría un ahorro de hasta 85% en un proyecto de restauración/remediación.
- En la medición del PN mediante la aplicación del método de Usher *et al.* (2003) para muestras que no presentan efervescencia cualitativa y que generan elutriados de pH ácido, es conveniente para aumentar la eficiencia del tiempo de trabajo en laboratorio el realizar el análisis en duplicado utilizando una menor cantidad de ácido, o realizar una medición de pH a las 2 horas para verificar que el experimento se mantiene dentro del rango necesario.
- Movimientos de tierra en labores de restauración/remediación podrían exponer material al aire y agua, desencadenando la generación de DAM.
- Finalmente, es importante recordar la necesidad de caracterizar de la forma más completa posible toda la zona minera abandonada de Mazarrón, tanto geoquímicamente como morfológicamente, para poder diseñar de una forma eficiente una estrategia de remediación/restauración y lograr la estabilidad física y química a largo plazo.

BIBLIOGRAFÍA

- Arranz-González, J. C., Fernández-Naranjo, F. J., & Rodríguez-Gómez, V. (2022). San Cristobál II. Un caso de inventario, caracterización, evaluación de riesgos, priorización y rehabilitación de una presa minera en España. *Revista de Medio Ambiente y Minería*, 7(1), 51-61.
- Arránz-González, J., Rodríguez-Gómez, V., Alberruche del Campo, E., Vadillo-Fernández, L., Fernández-Naranjo, F., Reyes-Andrés, J., & Rodríguez-PAcheco, R. (2016). A methodology for ranking potential pollution caused by abandoned mining wastes: application to sulfide mine tailings in Mazarrón (Southeast Spain). *Environmental Earth Sciences*, 75(656).
- Chung, F. (1975). Quantitative interpretation of X-ray diffraction patterns of mixtures. III. Simultaneous determination of a set of reference intensities. *Journal of Applied Crystallography*, 8.
- Elghali, A., Benzaazoua, M., Taha, Y., Amar, H., Ait Khouia, Y., Bouzahzah, H., & Hakkou, R. (2023). Prediction of acid mine drainage: Where we are? *Earth-Science Reviews*, 104421.
- Favas, P., Martino, L., & Prasad, M. (2018). Abandoned mine land reclamation - Challenges and opportunities (Holistic approach). En *Bio-Geotechnologies for Mine Site Rehabilitation* (págs. 3-31). Elsevier.
- García-Guinea, J., Furio, M. S.-M., & Jurado, V. C.-J. (2015). Composition and spectra of copper-carotenoid sediments from pyrite mine stream in Spain. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 203-210.
- Gómez-Ortiz, D., . Fernández-Remolar, D. C., Cecilio Quesada, Á. G., Granda, T., Prieto-Ballesteros, O., Molina, A., & Amils, R. (2014). Identification of the subsurface sulfide bodies responsible for acidity in Río Tinto source water, Spain,. *Earth and Planetary Science Letters*, 36-41.
- Hubbard, C., & Stuart Black, M. L. (2009). Aqueous geochemistry and oxygen isotope compositions of acid mine drainage from the Río Tinto, SW Spain, highlight inconsistencies in current models. *Chemical Geology*, 321-334.
- Instituto Geológico y Minero de España. (1974). Mapa geológico de España E 1:50000, Mazarrón. En IGME, *Mapa geológico de España*. Madrid: Servicio de Publicaciones - Ministerio de Industria.
- International Agency for Research on Cancer (IARC). (1976). Cadmium, nickel, some epoxides, miscellaneous industrial chemicals and general considerations on volatile anesthetics. *IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risk of chemicals to man*, 11.
- International Agency for Research on Cancer (IARC). (1990). Chromium, Nickel and Welding. *IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risk of chemicals to man*, 49.
- International Agency for Research on Cancer (IARC). (1993). Beryllium, cadmium, mercury and exposures in the glass manufacturing industry. *IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risk of chemicals to man*, 58.
- International Agency for Research on Cancer (IARC). (2004). Some drinking-water disinfectants and contaminants, including arsenic. *IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risk of chemicals to man*, 84.

- International Agency for Research on Cancer (IARC). (2012). Arsenic, Metals, Fibres, and Dusts. *IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risk of chemicals to man, 100C*.
- Jacobs, J., & Testa, S. (2014). Acid drainage and sulfide oxidation: Introduction. En J. Jacobs, & S. Testa, *Acid Mine Drainage, Rock Drainage, and Acid Sulfate Soils: Causes, Assessment, Prediction, Prevention, and Remediation* (págs. 3-7).
- Jambor, J., Dutrizac, J., Groat, L., & Raudsepp, M. (2002). Static tests of neutralization potentials of silicate and aluminosilicate minerals. *Environmental Geology*, 1-17.
- Kabata-Pendias, A. (2004). Soil–plant transfer of trace elements—an environmental issue. *GEODERMA*, 122, 143-149.
- Lawrence, R. W., & Wang, Y. (1997). Determination of neutralization potential for acid rock drainage prediction. *Proceedings from the Fourth International Conference on Acid Rock Drainage*, 451-464.
- López García, J. A., & Oyarzún, R. (2018). *The old Mazarrón and La Unión Pb-Zn orefields - SE Spain: a travel into the past & a field and teaching guide*. Madrid: Ediciones GEMM - Aula2punto.net.
- McKibben, M., & Barnes, H. L. (1986). Oxidation of pyrite in low temperature acidic solutions: Rate laws and surface textures. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50(7), 1509-1520.
- Merck. (25 de julio de 2024). *Atomic Spectroscopy Overview*. Obtenido de <https://www.sigmaaldrich.com/GR/en/applications/analytical-chemistry/atomic-spectroscopy#Atomic-Absorption-Spectroscopy>
- Nordstrom, D., & Alpers, C. (1999). Geochemistry of acid mine waters. En G. Plumlee, & M. Logsdon, *The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits, Part A, Processes, Methods, and Health Issues* (págs. 133-160).
- Olias, M., & Nieto, J. (2015). Background Conditions and Mining Pollution throughout History in the Río Tinto (SW Spain). *Environments*, 295-316.
- Oyarzún, R., López García, J. A., Lillo Ramos, F. J., López Ruiz-Labranderas, I., García Romero, E., López Andrés, S., & Carreño Conde, F. (2009). *Mazarrón: La minería olvidada de plomo, zinc, plata y alumbres*. Geoguías GEMM. Madrid: GEMM.
- 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.
- Rodríguez, P., & Hidalgo, R. (1997). Valoración de los recursos minerales en el núcleo minero de Mazarrón. En: Navarro Flores A, García-Rosell Martínez L (Eds): *Recursos Naturales y Medio Ambiente en el Sureste Peninsular, Instituto de Estudios Almerienses*, 253-267.
- Rubinos, D., Iglesias, L., Devesa-Rey, R., Díaz-Fierros, F., & Barral, M. (2010). Arsenic release from river sediments in a gold-mining area (Anllóns River basin, Spain): effect of time, pH and phosphorous concentration. *European Journal of Mineralogy*, 22(5), 665–678.
- Ruiz-Sanchez, A., Juárez Tapia, J. C., & Lapidus, G. (2023). Evaluation of acid mine drainage (AMD) from tailings and their valorization by copper recovery . *Minerals Engineering*, 107979.

- Sánchez-Andrea, I., Nittel, K., Amann, R., Amils, R., & Sanz, J. (2012). Quantification of Tinto River sediment microbial communities: Importance of sulfate-reducing bacteria and their role in attenuating acid mine drainage. *Applied and Environmental Microbiology*, 4638–4645.
- Sherlock, E., Lawrence, R., & Poulin, R. (1995). On the neutralization of acid rock drainage by carbonate and silicate minerals. *Environmental Geology*, 25, 43-45.
- Sobek, A., Schuller, W., Freeman, J., & Smith, R. (1978). Field and Laboratory methods Applicable to Overburdens and Minesoil, WVU. *EPA Report No. EPA-600/2-78-054*, 47-50.
- USEPA. (1994). *Acid Mine Drainage Prediction - Technical Document*. Washington: U.S. Environmental Protection Agency.
- Usher, B., Cruywagen, L.-M., de Necker, E., & Hodgson, F. (2003). *On-site and Laboratory Investigations of Spoil in Opencast Collieries and the Development of Acid-Base Accounting Procedures*. Institute for Groundwater Studies.
- Vela Báñez, L., & Herrera Herbert, J. (2020). *Rio Tinto mining park* (Vol. 4). Madrid: Universidad Politecnica de Madrid.

ANEXOS

ANEXO 1 – Resultados Completos de FRX-DE para todas las Muestras

Muestra	B2	D3	E1	F4	F6	W
<i>Elementos mayoritarios (%)</i>						
K	2.5	2.7	5.4	1.3	1.6	14.0
Ca	2.9	2.3	2.1	2.3	3.6	0.7
Ti	0.3	0.5	0.3	0.2	0.4	0.5
Fe	48.3	48.1	41.1	51.8	49.1	28.4
<i>Elementos minoritarios (mg kg⁻¹)</i>						
Al	8356	5313	4245	4168	7650	21410
Si	35716	46963	70918	32357	43040	100645
S	67142	59404	77271	57137	43018	51522
V	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	3957
Cr	94	82	49	90	99	<LD
Mn	904	1367	725	3100	1316	<LD
Co	<LD	<LD	49	<LD	<LD	<LD
Ni	<LD	20	0	37	36	<LD
Cu	422	197	25	260	199	353
Zn	1188	1443	2788	3388	3191	118
As	354	168	403	317	194	171
Se	<LD	<LD	<LD	3	<LD	9
Rb	86	82	159	16	45	172
Sr	56	52	92	50	154	52
Zr	224	228	244	184	229	294
Mo	<LD	<LD	<LD	<LD	7	14
Ag	36	<LD	<LD	<LD	<LD	27
Cd	<LD	10	10	12	12	7
Sn	229	170	103	236	144	71
Sb	83	83	141	94	96	65
Ba	701	698	1039	886	1240	2832
Tl	20	11	4	<LD	19	10
Pb	11672	6220	1999	8063	6072	1478
Bi	40	15	<LD	14	<LD	21
Th	14	23	19	20	24	9
U	<LD	4	6	<LD	<LD	<LD

ANEXO 2 – Metodología de Separación Magnética Mediante Separador Frantz

La separación consistió en los siguientes pasos:

- Para cada muestra, se separó aproximadamente 1 kg. Esta fue tamizada para obtener la fracción granulométrica entre 0,10 a 0,20 mm, por ser el tamaño más efectivo para este método. Con tamaños inferiores el polvo se aglutina al cargarse electrostáticamente en el equipo separador, y tamaños superiores pueden contener cristales mixtos.
- Luego, la muestra fue lavada para retirar el posible polvo que recubre los granos. El lavado se realiza colocando la muestra tamizada en un recipiente con agua y, una vez decantada, se retira el agua. Este proceso se repite sucesivamente hasta que el agua queda transparente y entonces la muestra se considera lo suficientemente limpia como para proseguir a las siguientes etapas del proceso. Las muestras se dejan secar en estufa.
- Se realizó la separación de la fracción muy magnética, compuesta por minerales como magnetita y pirrotina, pasando un imán manualmente sobre cada una de las muestras, para evitar que estos minerales queden adheridas al electroimán y obstruyan la salida de los demás granos.
- El separador magnético Frantz consiste en un electroimán con dos largas piezas polares dispuestas en forma tal que entre ellas hay un espacio abierto. En este espacio entre los polos, se dispone una regleta con un vibrador y un embudo de alimentación en un extremo y con dos recipientes colgados en el otro extremo. Esta regleta, desde cerca de la salida del campo magnético tiene una cresta que la divide en dos canalillos en los que se orientan los granos según su susceptibilidad magnética. Se puede ajustar la pendiente longitudinal (el plano inclinado por el que caen los minerales) y el ángulo de inclinación lateral (que permite separar minerales de susceptibilidad magnética idéntica, pero de distinta densidad). El campo magnético es ajustable con un reóstato que hace variar la corriente desde 0 a 1,4 A. Para la pirita se utiliza un campo electromagnético generado a 1,2 A, donde este mineral queda en la fracción no magnética.
- Se pasan las muestras por el separador Frantz, obteniendo dos fracciones: magnética y no magnética.
- Ambas fracciones fueron revisadas con lupa binocular y se seleccionaron algunos granos de interés. Estos fueron analizados por MEB y microanálisis químicos según lo detallado anteriormente en metodología. Los resultados obtenidos se presentan en Anexo 3.

ANEXO 3 – Resultados MEB y Microanálisis Químicos de los Granos Obtenidos Mediante Separación Magnética

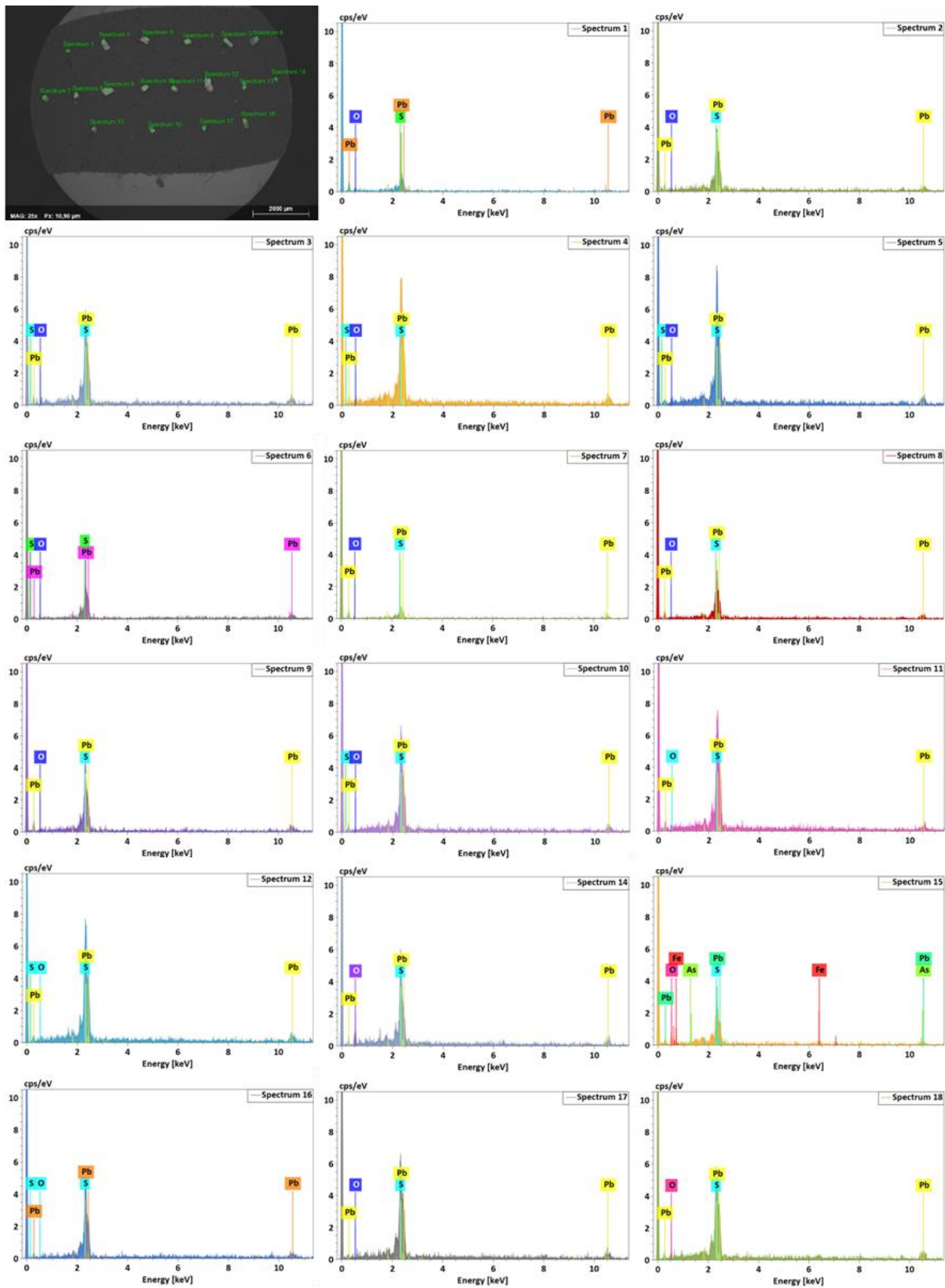


Figura Anexo 3-1. Microanálisis químicos de granos seleccionados de la muestra B2.

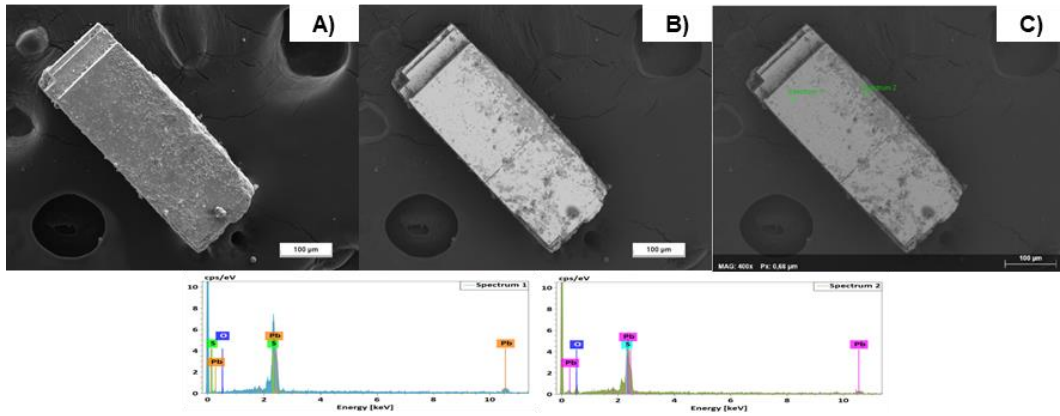


Figura Anexo 3-2. Detalle de cristal de galena a 400x obtenido desde la muestra B2. (A) SE; (B) BSE; (C) Puntos de análisis. Abajo, espectros DRX.

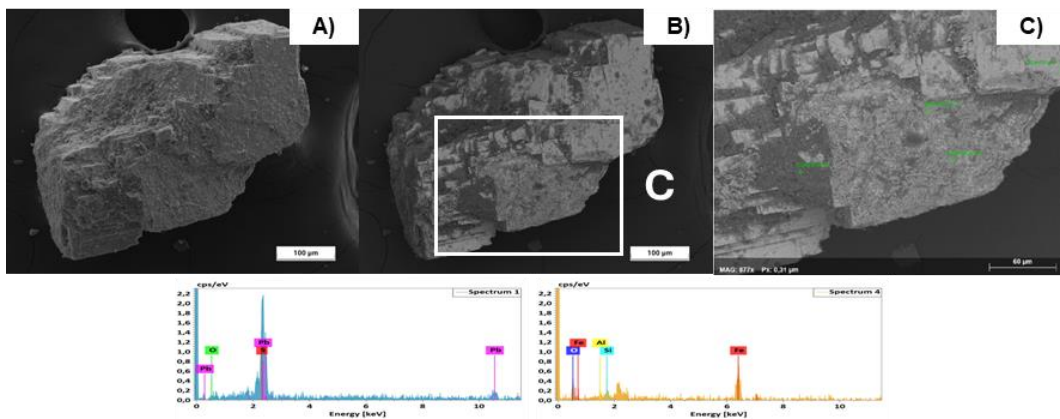


Figura Anexo 3-3. Detalle de cristal de galena a 450x obtenido desde la muestra B2. (A) SE; (B) BSE; (C) Puntos de análisis. Abajo, espectros DRX.

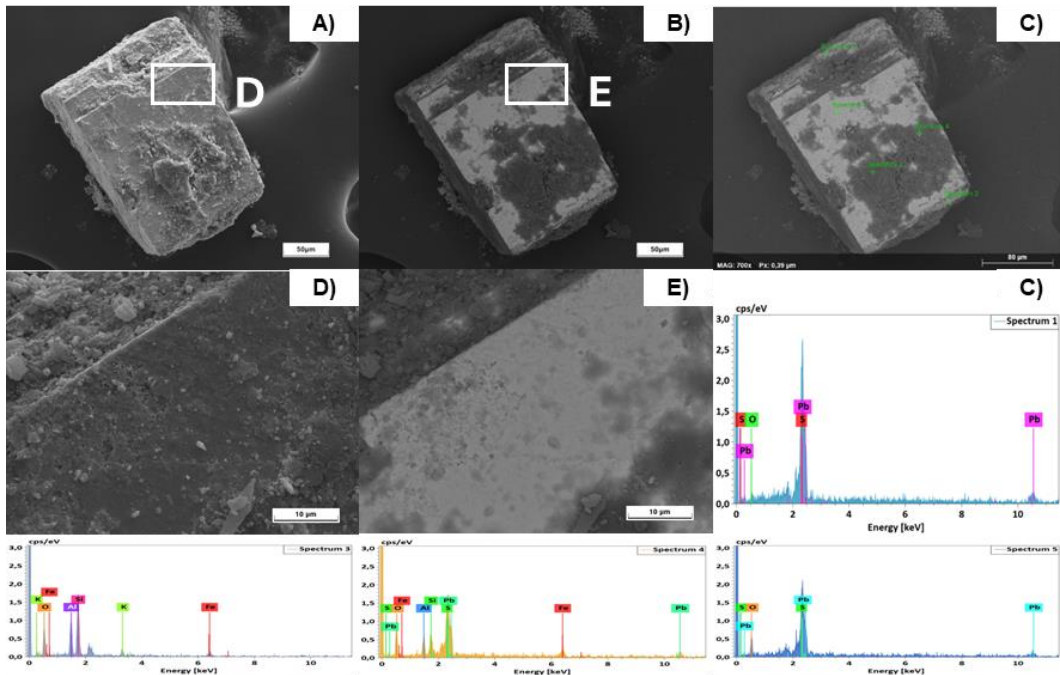


Figura Anexo 3-4. Detalle de cristal de galena y microanálisis químicos de la muestra B2. (A) SE a 700x; (B) BSE a 700x; (C) Puntos de análisis; (D)Detalle en SE a 5000x; (E) Detalle en BSE a 5000x. Abajo, espectros DRX.

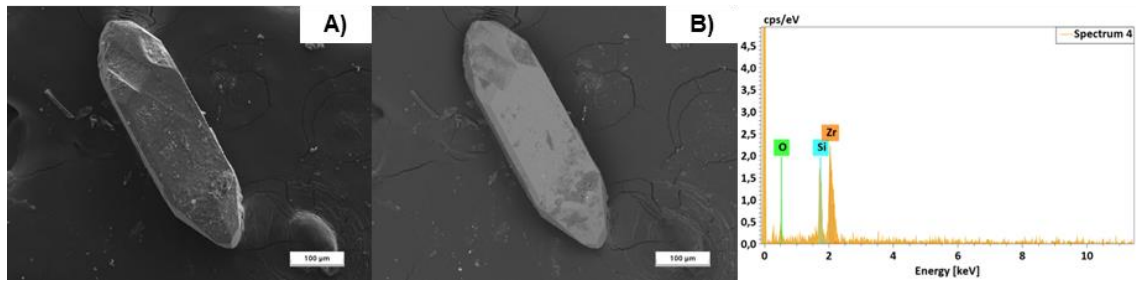


Figura Anexo 3-5. Zircón a 400x de la muestra B2. (A) SE; (B) BSE; derecha: espectro DRX.

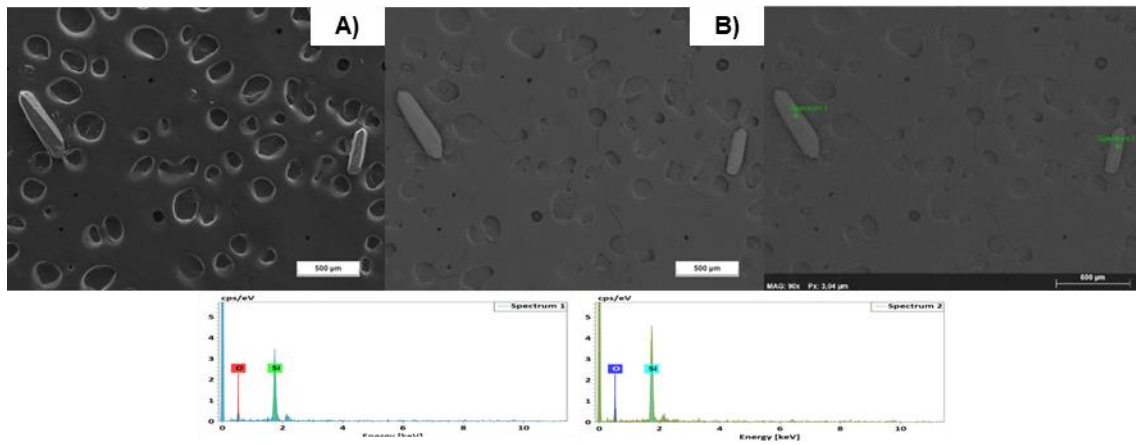


Figura Anexo 3-6 Cuarzos a 90x de la muestra E1. (A) SE; (B) BSE; abajo espectros DRX.