



Universidad  
de Alcalá



Universidad  
Rey Juan Carlos

**Hidroquímica de las aguas de los pozos  
mineros de Hiendelaencina. Evaluación de  
posibles flujos contaminantes desde las balsas  
de lodos mediante tomografía eléctrica**

**Hydrochemical characteristics of  
Hiendelaencina mine shafts. Evaluation of  
potentially contaminant flows from mine  
tailings by means of resistivity imaging**

**MÁSTER UNIVERSITARIO EN HIDROLOGÍA  
Y GESTIÓN DE RECURSOS HÍDRICOS**

**Presentado por:**

**Vladyslava Pryimak**

**Dirigido por:**

**Dr. David Gómez Ortiz**

**Dr. Tomás Martín Crespo**

**Tutorizado por:**

**Dr. Javier Lillo Ramos**

**Alcalá de Henares, a 16 de mayo de 2022**

## ÍNDICE

<b>RESUMEN</b>	<b>5</b>
<b>1. INTRODUCCIÓN</b>	<b>6</b>
1.1. Problemática ambiental y la necesidad de estudio	7
1.2. Aplicaciones de tomografía de resistividad eléctrica	8
1.3. Antecedentes	9
<b>2. OBJETIVOS</b>	<b>10</b>
<b>3. ZONA DE ESTUDIO</b>	<b>11</b>
3.1.1. Geología	13
3.1.2. Hidrología	15
3.1.3. Climatología	15
3.1.4. Patrimonio sociocultural	16
<b>4. METODOLOGÍA</b>	<b>17</b>
4.1. Trabajo de campo ( <i>in situ</i> )	17
4.1.1. Muestreo de aguas	17
4.1.2. Perfiles de geofísica	19
4.2. Trabajo en laboratorio ( <i>ex situ</i> ) y tratamiento de los datos	22
<b>5. RESULTADOS</b>	<b>24</b>
5.1. Composición química de aguas	24
5.2. Parámetros fisicoquímicos de aguas	27
5.3. Perfiles de geofísica	29
<b>6. DISCUSIÓN</b>	<b>34</b>
6.1. Aguas	34
6.2. Balsas de lodos	43
<b>7. CONCLUSIONES</b>	<b>46</b>
<b>8. BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>47</b>
<b>ANEXO</b>	<b>51</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

<i>Figura 1: Labores a lo largo del Filón Rico en proyección vertical E-O. La escala horizontal y vertical es la misma. A: Pozos y galerías principales; B: Fallas; C: Zonas explotadas profundas; D: Gneis; E: Bancos de cuarcita; F: Cobertura sedimentaria; (Cuesta et.al., 1995).</i>	6
<i>Figura 2: Variación del nivel freático que provoca la construcción de una escombrera o balsa de lodos no permeabilizada sobre un acuífero libre (Rodríguez, 2002).</i>	8
<i>Figura 3: Ubicación del municipio de Hiendelaencina en España.</i>	11
<i>Figura 4: Mapa de zona de estudio (sistema de coordenadas WGS 1984 UTM Zone 30N).</i>	12
<i>Figura 5: Mapa geológico recortado de la hoja 460 (Cuadrícula Lambert, Proyección UTM, elipsoide Internacional) (IGME).</i>	14
<i>Figura 6: Las instalaciones de relavado de lodos abandonadas cerca de las balsas (Regidor Ipiña et al., 2010).</i>	16
<i>Figura 7: Adquisición de datos mediante tomografía eléctrica de la balsa (izquierda) y muestreo en el pozo de la mina Santa Teresa (derecha).</i>	17
<i>Figura 8: Toma de muestra con bailer (izquierda) y medición con sonda multiparmétrica (derecha).</i>	19
<i>Figura 9: Situación y orientación de los perfiles de tomografía eléctrica realizados en la balsa en cada una de las campañas.</i>	20
<i>Figura 10: Montaje de equipo de TRE.</i>	21
<i>Figura 11: Dispositivo Wenner-Schlumberger (A y B — electrodos inyectores, M y N — electrodos de potencial). Fuente: edicionsupc.</i>	22
<i>Figura 12: Contenido en metales en el agua de la galería de la Zorra en ambas campañas.</i>	24
<i>Figura 13: Contenido en metales en las muestras de agua de pozos en ambas campañas.</i>	25
<i>Figura 14: Contenido en metales en el agua del pozo de la mina Santa Teresa en ambas campañas.</i>	26
<i>Figura 15: pH de las aguas muestreadas en ambas campañas</i>	27
<i>Figura 16: Conductividad eléctrica de las aguas muestreadas en ambas campañas.</i>	28
<i>Figura 17: Sólidos disueltos totales en las aguas muestreadas en ambas campañas.</i>	29
<i>Figura 18: Perfiles transversales H1 de ambas campañas.</i>	30
<i>Figura 19: Perfiles transversales H3 de ambas campañas.</i>	32
<i>Figura 20: Perfiles longitudinales H2 de ambas campañas.</i>	33
<i>Figura 21: Comparación de concentración de Fe en las muestras de distintas campañas.</i>	34
<i>Figura 22: Comparación de concentración de As en las muestras de distintas campañas.</i>	35
<i>Figura 23: Comparación de concentración de Zn en las muestras de distintas campañas.</i>	35
<i>Figura 24: Modificado del diagrama de Ficklin (1992) con la concentración en metales de aguas de otoño.</i>	37
<i>Figura 25: Modificado del diagrama de Ficklin (1992) con la concentración en metales de aguas de primavera.</i>	37
<i>Figura 26: Modificado del diagrama de Lewis (2010) con la influencia del pH en la solubilidad de As y Zn.</i>	38
<i>Figura 27: Diagrama de Schoeller-Berkaloff de aguas de la campaña de otoño 2020.</i>	40
<i>Figura 28: Diagrama de Schoeller-Berkaloff de aguas de la campaña de primavera 2021.</i>	41
<i>Figura 29: Perfiles de tomografía eléctrica interpretados (septiembre de 2020).</i>	44
<i>Figura 30: Perfiles de tomografía eléctrica interpretados (primavera de 2021).</i>	45
<i>Figura 31: Diagrama de Piper (otoño de 2020).</i>	51
<i>Figura 32: Diagrama de Piper (primavera de 2021).</i>	52

## ÍNDICE DE TABLAS

<i>Tabla 1: Ubicación (coordenadas UTM ETRS89) de los puntos del muestreo. ....</i>	18
<i>Tabla 2: Niveles freáticos en los puntos de muestreo. ....</i>	18
<i>Tabla 3: Concentración en iones de las aguas de ambas campañas. ....</i>	26
<i>Tabla 4: La concentración media y el rango de concentración en los pozos (excluyendo STA). .....</i>	27
<i>Tabla 5: Niveles de calidad de aguas subterráneas según ESDAT (2009) .....</i>	39

## TABLA DE ABREVIATURAS

Actlabs: *Activation Laboratories*

AEMET: Agencia Estatal de Meteorología

Esdatt: *Environmental Database Management Software*

GPS: *Global Positioning System*

GR: georadar

IGME: Instituto Geológico y Minero de España

MAPAMA: Ministerio de Agricultura y Pesca, Alimentación y Medio Ambiente

TE: tomografía eléctrica

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por el Proyecto de Investigación de M2167 "Caracterización geoambiental de las balsas mineras de Hiendelaencina" financiado por la Comunidad de Madrid y la URJC, en el marco del Grupo de Investigación de Alto Rendimiento GIGGA "Grupo de investigación en Geofísica y Geoquímica Ambiental", también de la URJC.

Me gustaría agradecer a Silvia Martín, Inmaculada Rodríguez, Tomás Martín y David Gómez por su apoyo en estos tiempos tan oscuros para mí y mi pueblo. A Tomás Martín por abrirme la puerta al mundo de la geoquímica, y a David Gómez el de la geofísica. Por su infinita paciencia y enseñanzas.

## RESUMEN

Las minas de plata del distrito minero de Hiendelaencina fueron una de las más importantes de España por su singularidad y riqueza. Su explotación durante décadas no sólo ha traído un importante desarrollo económico para la zona, sino también un potencial impacto procedente de las balsas de lodos, escombreras y pozos mineros abandonados. Una adecuada gestión de las mismas debe ser precedida por una caracterización hidroquímica y la evaluación de los residuos subproducto de la explotación minera.

Para llevar a cabo este trabajo se efectuaron dos campañas de campo, donde se tomaron muestras y se realizaron perfiles de tomografía eléctrica. Las muestras de agua se analizaron mediante diferentes técnicas, determinando su composición, y se procesaron e interpretaron los datos geofísicos obtenidos en el campo.

Los análisis realizados muestran la presencia de varios elementos contaminantes en las aguas de los pozos, en varios de los cuales el elevado contenido en arsénico apunta hacia la necesidad de una intervención. Las balsas de lodos presentan un especial riesgo debido al posible flujo de contaminantes hacia las aguas superficiales y subterráneas, tal y como muestra la tomografía eléctrica en ambas campañas, pudiendo impactar en los acuíferos y aguas superficiales alimentadas por estos.

## 1. INTRODUCCIÓN

El distrito minero de Hiendelaencina, ubicado en el centro de la Serranía de Atienza (Guadalajara, Castilla-La Mancha), es uno de los yacimientos argentíferos más singulares de la Península Ibérica. En primer lugar, cabe mencionar que los distritos dedicados exclusivamente a la extracción de plata en general no son tan comunes en el mundo comparativamente con otros metales. La plata normalmente se obtiene junto con otros metales en el aprovechamiento de sulfuros y sulfosales de yacimientos hidrotermales polimetálicos de Zn-Pb-(Cu-Ag). Hiendelaencina no solo destaca por su paragénesis, ya que en esta zona se encuentran los minerales propios de la plata, como discrasita ( $Ag_3Sb$ ), los haluros de plata y plata en forma nativa, sino que también en la ley muy elevada de la plata extraída: esta ha tenido una alta concentración en el yacimiento, y un consecuente beneficio neto resultado de su explotación. (Calvo y Sevillano, 1992; López Gómez, 1969)

El funcionamiento del distrito, aunque con numerosas interrupciones, abarca el período desde el descubrimiento del primer filón de plata, a finales de siglo XIX, hasta casi siglo XXI, cuando se retrabajaron las escombreras antiguas y se crearon las balsas de lodos de la mina San Carlos (Calvo y Sevillano, 1992; de Pablo et al., 2013). La Figura 1 muestra el filón más importante del distrito — el "Filón Rico", nombrado así por su gran riqueza argentífera—, que, sin embargo, no es el único. Distintas minas del distrito explotaron distintos filones, estando actualmente todas ellas inactivas (López Gómez, 1969).

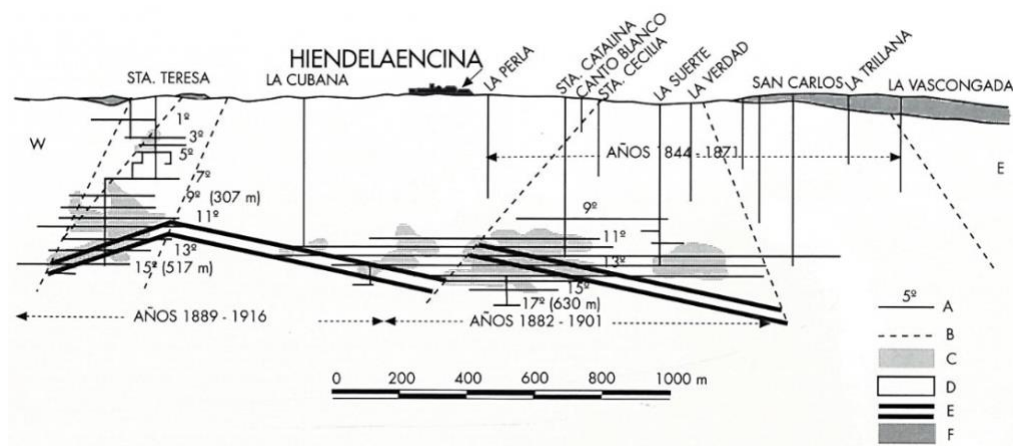


Figura 1: Labores a lo largo del Filón Rico en proyección vertical E-O. La escala horizontal y vertical es la misma. A: Pozos y galerías principales; B: Fallas; C: Zonas explotadas profundas; D: Gneis; E: Bancos de cuarcita; F: Cobertura sedimentaria; (Cuesta et al., 1995).

### **1.1. Problemática ambiental y la necesidad de estudio**

Según Rodríguez (2002), las actividades mineras y la metalurgia extractiva tienen indudables beneficios económicos y sociales, pero debido a la generación de una gran cantidad de residuos (sólidos, líquidos y gaseosos) están fuertemente ligadas a un riesgo medioambiental en absoluto desdeñable. Entre varios posibles impactos destaca la contaminación de los recursos hídricos: ecosistemas, aguas superficiales y subterráneas. Todo ello supone potencialmente un serio problema para su conservación y posterior utilización. Actualmente, la línea de investigación dedicada al estudio y solución de este problema es una de las actividades científicas prioritarias dentro del contexto de la conservación del patrimonio minero.

El efecto ambiental de los drenajes de aguas provenientes de las minas y escombreras es significativo: como advirtieron tras la evaluación del impacto ambiental los informes del año 1999 (a y b) del Instituto Geológico y Minero de España (IGME), las balsas de lodos de la mina San Carlos presentan una buena estabilidad, pero no están impermeabilizadas, y carecen de un sistema de recuperación y depuración de agua superficial, ya que el drenaje de lixiviados y agua infiltrada se realiza por la base. Aparte de las balsas, en el distrito minero de Hiendelaencina existen varios pozos abiertos que constituyen entradas directas a las galerías mineras inundadas por las aguas subterráneas tras la finalización de la explotación.

El área impactada puede extenderse más allá del propio distrito minero, y tanto el transporte eólico como el hídrico pueden ser factores decisivos en este aspecto. En cuanto a las balsas mineras, la fina granulometría de los lodos facilita la removilización del material y, al saturarse en agua, estos pueden comportarse como un fluido (García García, 2004). Adicionalmente, la disminución del tamaño del grano de los lodos es inversamente proporcional a su grado de exposición a los procesos de oxidación (González, 2011). Las condiciones hidrogeológicas, como por ejemplo los cambios en los niveles freáticos (Figura 2) e hidroquímicos locales, pueden variar significativamente. El aumento de concentración de metales pesados constituye un importante riesgo para los seres vivos, tanto flora como fauna, hasta llegar a ser letales (Rodríguez, 2002).

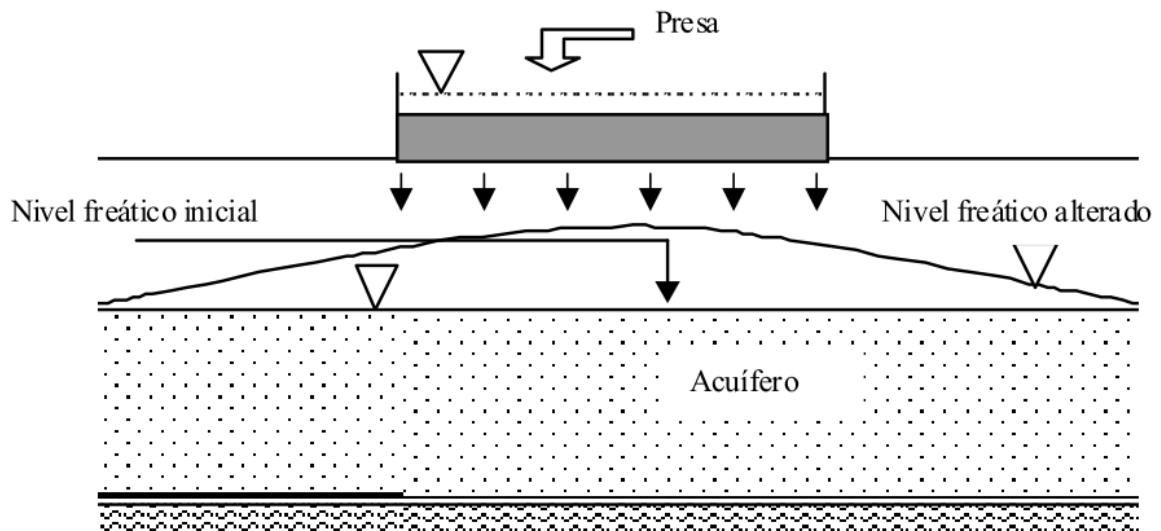


Figura 2: Variación del nivel freático que provoca la construcción de una escombrera o balsa de lodos no permeabilizada sobre un acuífero libre (Rodríguez, 2002).

## 1.2. Aplicaciones de tomografía de resistividad eléctrica

A pesar de que los fundamentos de las técnicas someras de prospección geofísica se conocían y se estudiaban desde hace un siglo, el verdadero interés en algunas de ellas por parte de la comunidad científica solo aparece desde la década de los 90, cuando aumenta exponencialmente. Esa popularidad es debida principalmente a avances en la toma y procesado de datos y modelización, y a que estas son técnicas no destructivas y accesibles en cuanto a coste. Se estima que las técnicas geofísicas más utilizadas en investigación en el período de 2002-2010 fueron el georadar (GR) y la tomografía eléctrica (TE) (Everett, 2013), siendo la última la que se aplicó en este trabajo.

La tomografía eléctrica se basa en la medición de la resistividad eléctrica de los materiales. Sus principios se comentan con más detalle en el apartado 4. Entre las principales ventajas de la tomografía eléctrica moderna se encuentran su compatibilidad con otras técnicas geofísicas, la posibilidad de automatización de estudios, el rápido procesado de los datos y su disponibilidad a coste razonable (Daily et. al., 2004). Por tanto, esta técnica se ha convertido en uno de los métodos de prospección geofísica más versátiles, pudiendo aportar una amplia gama de soluciones para los estudios de casos medioambientales y problemas ingenieriles. Como señalan Aracil et. al. (2003), esta puede servir para identificaciones y caracterizaciones de rellenos de vertederos y balsas mineras y la identificación de



plumas de contaminación. Además, es comúnmente utilizada en hidrología, como por ejemplo facilitando la cartografía de los acuíferos, la determinación de su vulnerabilidad y la calidad de aguas subterráneas.

### **1.3. Antecedentes**

Los primeros estudios de la zona son informes mineros del siglo XIX. Mientras hubo actividades mineras en el distrito y después de que este se cerrara definitivamente, numerosos científicos, geógrafos e historiadores han colaborado en la documentación y recopilación de información de los archivos, junto con miembros de la comunidad local y trabajadores del distrito. Entre varios autores de lectura recomendable se encuentran el trabajo de López Gómez (1969) y el libro de *Hiendelaencina y sus minas de plata* (Gismera Angona, 2008).

Desde el punto de vista científico, se realizaron estudios geoquímicos, biológicos y geológicos muy detallados. Uno de los más importantes es el trabajo de investigación minera con enfoque petrológico del IGME (1972), cabiendo mencionar también los trabajos de Navidad (1975) y De Vos y Viaenne (1981). Aproximándonos al siglo XXI es destacable un artículo muy ilustrativo y completo sobre la mineralogía del distrito de Calvo y Sevillano (1992). También en el mismo, Martínez-Frías (1992) y Concha et. al. (1992) enfocan sus artículos en la paragénesis, el quimismo y las etapas y el proceso de mineralización.

Estudios similares a este trabajo en cuanto al empleo de técnicas como la prospección geofísica y caracterización geoquímica se realizaron previamente en otros distritos mineros de España. Por ejemplo, los distritos de Cartagena-La Unión o Almadén han sido estudiados por los investigadores de las universidades Rey Juan Carlos (e.g. Gómez-Ortiz et al., 2010; Martín Crespo et al., 2018) y de Castilla-La Mancha (e.g. Rodríguez et. al., 2008).

## **2. OBJETIVOS**

Siendo la actividad minera un importante factor de presión sobre el Medio Ambiente, surge la necesidad de realizar un análisis geoambiental completo del distrito minero de Hiendalencina, donde se beneficiaron los minerales pertenecientes a la clase de sulfuros y sulfosales. Este trabajo en concreto abarca el estudio de la balsa de lodos de la mina San Carlos haciendo uso de técnicas someras de prospección geofísica y el análisis geoquímico del agua de varios pozos del distrito y de la galería en la proximidad de la mina.

### **Objetivos generales del trabajo:**

- Caracterización geoquímica de las muestras de agua de los pozos mineros y una galería de captación del distrito minero de Hiendelaencina.
- Determinación de la morfología de las balsas de lodos de la mina San Carlos mediante técnicas someras de prospección geofísica.

### **Los objetivos específicos consisten en:**

- Preparación de las muestras de agua en laboratorio para el posterior análisis químico.
- Tratamiento y análisis de los datos de composición química de las muestras de agua.
- Tratamiento y análisis de los datos de conductividad eléctrica, pH y la concentración total de sólidos disueltos (TDS).
- Interpretación geológica de los perfiles realizados mediante tomografía eléctrica en 2D.
- Discusión de la utilidad de técnicas someras de prospección geofísica para la localización de estructuras, anomalías subterráneas, zonas con humedad, flujo del agua en el interior de la balsa y las posibles vías de contaminación por el drenaje desde una balsa no impermeabilizada.

### 3. ZONA DE ESTUDIO

El distrito minero de Hiendelaencina y el municipio homónimo pertenecen a la mancomunidad del Alto Rey de la provincia de Guadalajara, comunidad autónoma de Castilla-La Mancha (España) (Figura 3). Se trata de una zona situada sobre una llanura de 1.085 m de altitud, entre dos sierras del Sistema Central español: el Alto Rey y la Bodera, y, en este apartado, se describen sus características geológicas, climatológicas, hidrológicas y se menciona su patrimonio cultural.

Tanto las balsas de lodos de la mina San Carlos como los puntos de muestreo de aguas se ubican muy próximos al núcleo poblacional. Las balsas se encuentran a tan solo 1,5 km al noreste del municipio y son de tamaño medio, con una longitud aproximada de 400 m hoy en día (longitud inicial 600 m, IGME (1999a y 1999b)) y una altura de 12 m. Los pozos mineros y la galería pertenecientes al distrito, están distribuidos tal y como se muestra en el mapa (Figura 4).

#### Ubicación de Hiendelaencina en la provincia de Guadalajara

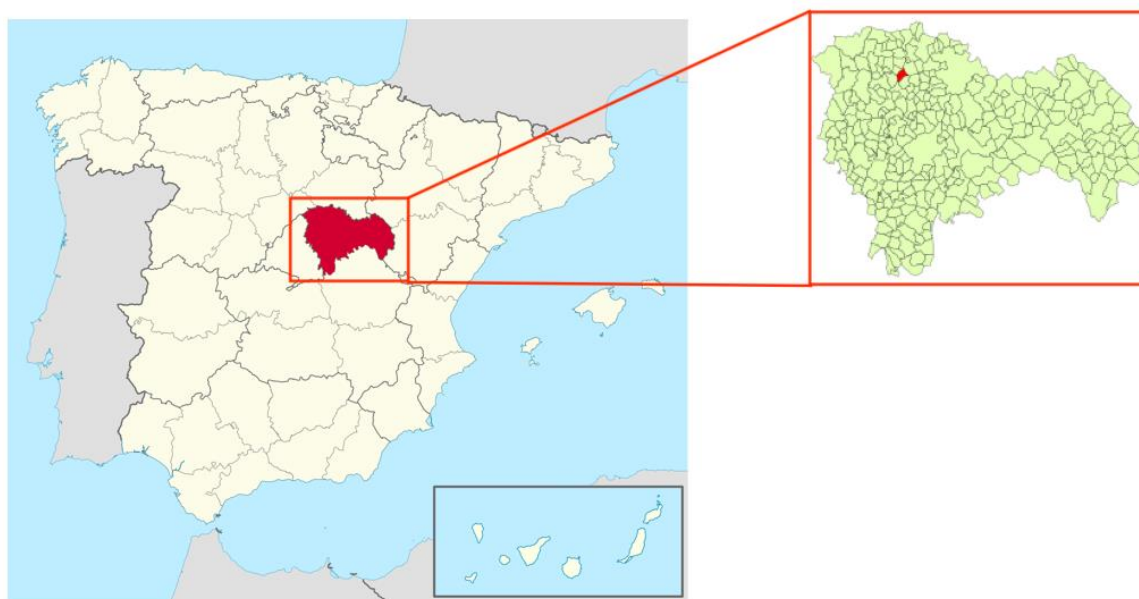


Figura 3: Ubicación del municipio de Hiendelaencina en España.

# Zona de estudio

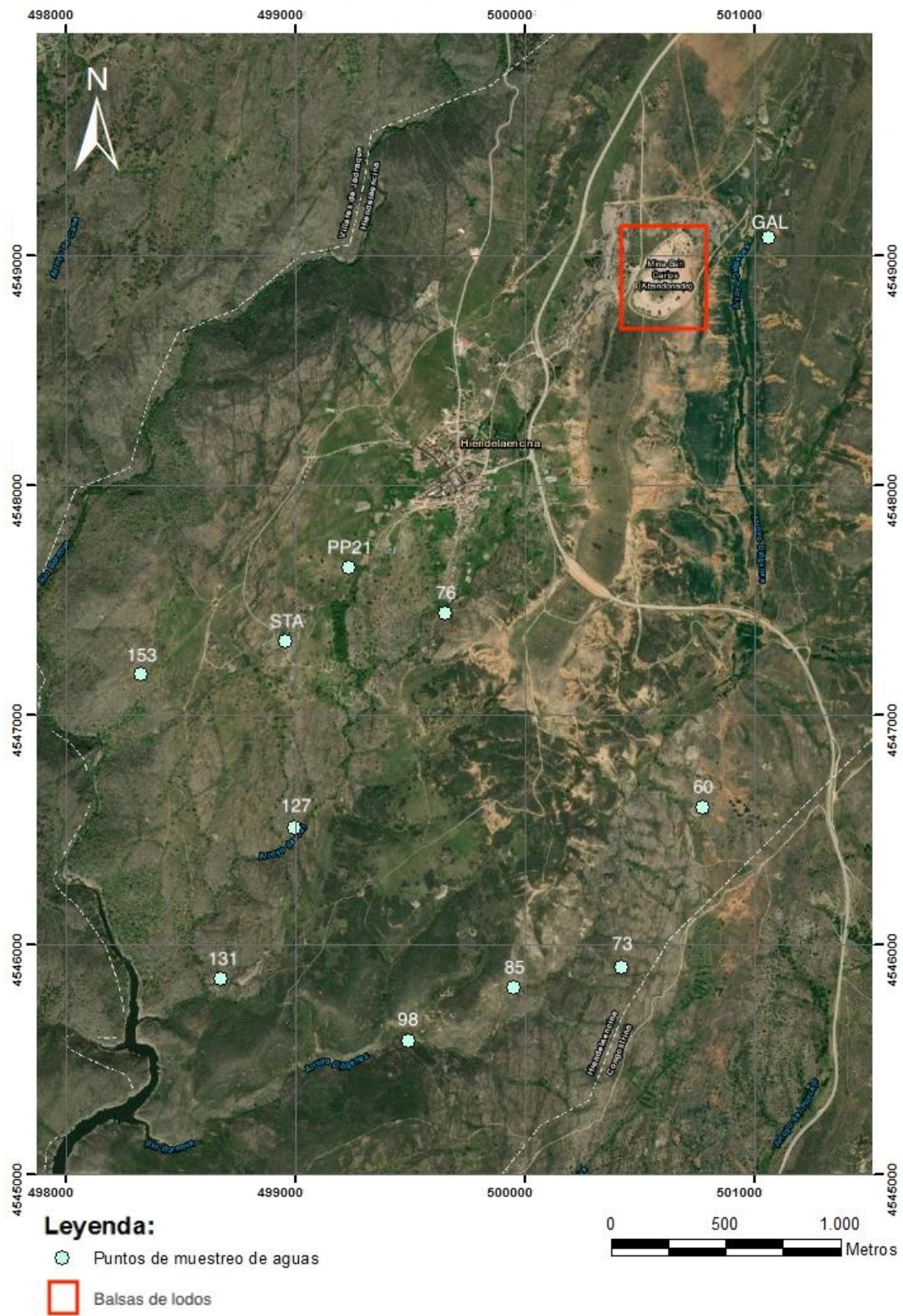


Figura 4: Mapa de zona de estudio (sistema de coordenadas WGS 1984 UTM Zone 30N).

### 3.1.1. Geología

Como se ha mencionado anteriormente, desde el punto de vista fisiográfico, Hiendelaencina está ubicada en la región noreste del Sistema Central Español, perteneciente a la zona Centroibérica del Macizo Hespérico (Concha et. al., 1992). Los materiales que comprenden la zona abarcan los tiempos geológicos desde el Precámbrico (rocas metamórficas) hasta el Cuaternario (materiales aluviales cerca de los cauces de los arroyos y ríos), y han sido afectados por ambas orogenias varisca y alpina (Belén y de Pablo, 2016). Por encima de los materiales metamórficas del Precámbrico, constituido por los gneises glandulares “Ollo de Sapo” y cuarcitas, se encuentran los materiales sedimentarios detríticos del Mesozoico y los conglomerados, areniscas y arcillas terciarias que se apoyan en discordancia erosiva sobre los materiales mesozoicos o directamente sobre los precámbricos. Sobre las unidades anteriores se deposita una delgada unidad de gravas y arenas de edad plio-cuaternaria denominada raña que constituye la llanura sobre la cual se sitúa el municipio (IGME, 1999a y 1999b; Portero et. al., 1982) (Figura 5).

El depósito argentífero de la zona se compone por varios filones, que se pueden agrupar por su edad relativa, mineralización, y/o la orientación, pero el más relevante de ellos es el Filón Rico. Los otros filones pueden tener sólo unos 20 cm de espesor, sin embargo, acorde a la investigación realizada por el IGME (1972) la longitud total explotada del Filón Rico llegó a ser de 1600 m y unos 700 m más del filón quedan todavía hacia el oeste sin explotar. Tiene una dirección media de N70°E y un buzamiento variable entre 85°S y 75°N (Portero et. al., 1982). Con anterioridad al estudio de IGME, la zonación de este se sabía a través de los informes mineros antiguos: la ganga, tanto el cuarzo como la barita, se encuentra los 100 hasta los 500 m de profundidad aproximadamente, mientras que la mena, los sulfuros y sulfosales, se encuentran a partir de los 200 m aproximadamente (Martínez-Frías, 1992).



## Geología de la zona de estudio

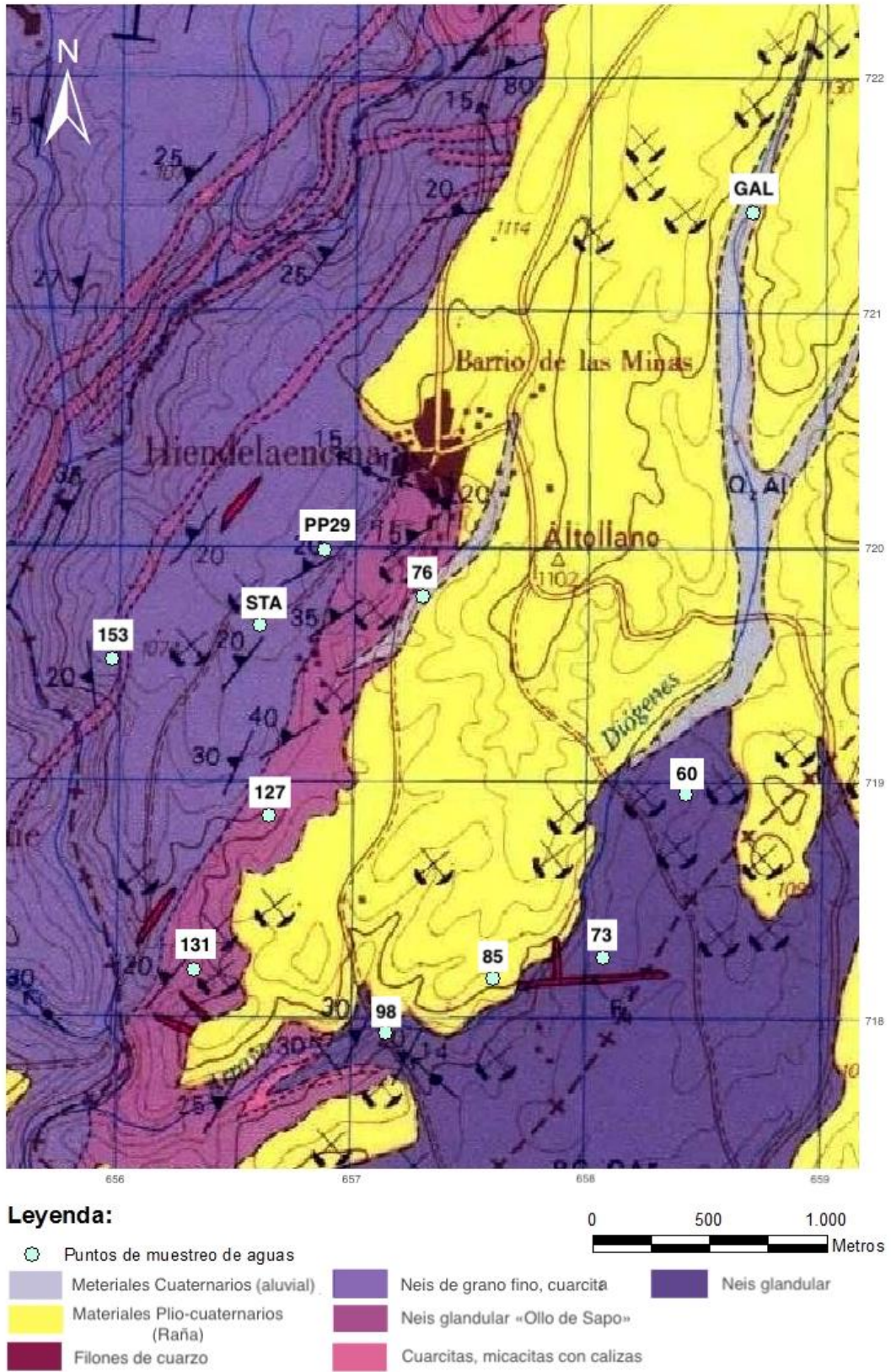


Figura 5: Mapa geológico recortado de la hoja 460 (Cuadrícula Lambert, Proyección UTM, elipsoide Internacional) (IGME).

### **3.1.2. Hidrología**

La zona de estudio se encuentra en la cuenca del río Bornova, que es a su vez el afluente del Henares, perteneciente a cuenca hidrográfica del Tajo, una de las cuencas más importantes de España. La cota más baja del municipio se encuentra donde el río Bornova se represa en el embalse de Alcorlo (utilizado para el riego y abastecimiento). El propio núcleo de población se encuentra entre los cauces de los arroyos estacionales de la Cal y Diógenes. La fuente de abastecimiento de Hiendelaencina son principalmente los manantiales.

### **3.1.3. Climatología**

La zona de estudio está clasificada climáticamente como mediterránea templada (Met) según J. Papadakis (Geoportal MAPAMA, 2022). Según Köppen (1931) está clasificada como “Csa”, se trata de un clima templado caracterizado por veranos secos y cálidos, con escasas precipitaciones en invierno (Belén y de Pablo, 2016). Dado que la zona de estudio se sitúa en el centro de la Península Ibérica, el clima es de tipo continental.

La estación climatológica más cercana a Hiendelaencina es la de Sigüenza (indicativo 3130C). Según los registros de la Agencia Estatal de Meteorología (AEMET), los valores climáticos normales para el período comprendido entre 1985 y 2010 son las siguientes: la temperatura media anual es bastante fresca y se encuentra entre 10-12,5 °C y la precipitación media acumulada anual es de aproximadamente 550 mm. La temperatura media mínima se encuentra alrededor de 5°C, mientras que la media máxima está dentro de los 15°C (Belén y de Pablo, 2016). La precipitación total acumulada en el año 2020 fue de aproximadamente 495 mm, mientras que en el 2021 fue de 433 mm (AEMET, 2022).

### 3.1.4. Patrimonio sociocultural

Después del cese de las actividades mineras del distrito que duraron alrededor de un siglo entero, el importante patrimonio industrial e histórico del distrito minero quedó en desuso y fue víctima del expolio (Figura 6). Destacan sobre todo las edificaciones e infraestructuras mineras, como las centrales hidroeléctricas, las instalaciones y los pozos abiertos, las balsas, etc. Aparte del deterioro de lo que una vez fue tecnología minera de extracción y procesado del material buena e innovadora, con el cierre de distrito de Hiendelaencina se produjo un descenso demográfico y económico del municipio (De Pablo et al., 2013). Durante las últimas décadas se desarrollaron y se propusieron varios estudios dedicados a la evaluación, la conservación y musealización del patrimonio de Hiendelaencina. Por ejemplo, su conversión en un gran recurso didáctico ha sido propuesto por De Pablo et al., (2013) de la Universidad Alcalá de Henares, mientras que Regidor Ipiña et al., (2010) planificaron la musealización del distrito. Actualmente el principal archivo histórico y centro de conservación se encuentra en el propio núcleo poblacional, en el museo minero denominado “El país de la plata”.



*Figura 6: Las instalaciones de relavado de lodos abandonadas cerca de las balsas (Regidor Ipiña et al., 2010).*

Cabe añadir que Hiendelaencina forma parte de la ruta turística “Camino del Cid” y que durante las campañas de campo se observó que la gente utiliza las balsas de lodos para actividades deportivas con motocicletas y quads.



## 4. METODOLOGÍA

Con el fin de cumplir los objetivos planteados en este trabajo, se llevaron a cabo dos campañas de campo en septiembre-octubre de 2020 y mayo de 2021. En ambas campañas se realizó el muestreo de agua de los pozos, así como la toma de datos geofísicos en las balsas mineras abandonadas (Figura 7).



Figura 7: Adquisición de datos mediante tomografía eléctrica de la balsa (izquierda) y muestreo en el pozo de la mina Santa Teresa (derecha).

### 4.1. Trabajo de campo (*in situ*)

#### 4.1.1. Muestreo de aguas

Para el análisis geoquímico de las aguas se pudo acceder a un total de once puntos de muestreo (Figura 4; Tabla 1). Todas las muestras fueron georreferenciadas con un receptor GPS (modelo *MobileMapper CX* de *Magellan*). Nueve de estos puntos (PP29 a 98 en orden de ubicación de norte a sur) son pozos mineros destinados a diferentes funciones como, por ejemplo, ventilación y extracción del mineral; uno es la galería de captación de la Zorra (GAL) excavada en los materiales terciarios al NE de la mina San Carlos, y el último es el pozo minero principal de la mina Santa Teresa (STA).

Tabla 1: Ubicación (coordenadas UTM ETRS89) de los puntos del muestreo.

Punto del muestreo	Coordenada X (m)	Coordenada Y (m)	Elevación (m s. n. m.)
PP29	499232,5	4547641	1058,0
76	499654,2	4547446	1041,0
153	498327,3	4547176	1066,0
60	500776,6	4546596	1057,0
127	498996,5	4546508	1000,0
73	500423,3	4545904	1056,0
131	498675,3	4545851	973,0
85	499951,8	4545814	1013,8
98	499494,8	4545582	969,4
GAL	501063,1	4549078	1079,6
STA	498959,8	4547321	1064,0

Con la ayuda de una sonda piezométrica (modelo 101 P7 de la marca *Solinst Canada Ltd*) (Figura 7, derecha) se midió el nivel freático (Tabla 2). Las muestras se tomaron a unos 5 m de profundidad en cada uno de los pozos y en la boca de la galería (GAL).

Tabla 2: Niveles freáticos en los puntos de muestreo.

Punto del muestreo	Nivel freático (m)	
	Campaña de otoño 2020	Campaña de primavera 2021
PP29	1054,9	1055,2
76	1037,5	1038,7
153	1063,4	1063,6
60	1051,7	1047,2
127	993,0	994,4
73	1050,0	1051,3
131	937,0	938,2
85	991,8	997,8
98	962,9	964,2
GAL	1079,6	1079,6
STA	1004,5	1007,0

Las muestras de aguas fueron tomadas con un *bailer* de polietileno de alta densidad (HDPE) de la marca *Van Walt*, antes de conservarlas refrigeradas en botes limpios de volumen 0,5 L, se midieron sus parámetros fisicoquímicos con la sonda multiparamétrica *HI9828* de la marca *HANNA Instruments* (Figura 8) y se acidificaron las muestras destinadas al análisis de elementos mayores con 0,5 mL de HNO<sub>3</sub> (ácido nítrico) por cada 100 mL de agua, evitando inconvenientes tales como la metilación del arsénico.



*Figura 8: Toma de muestra con bailer (izquierda) y medición con sonda multiparmétrica (derecha).*

#### **4.1.2. Perfiles de geofísica**

En el estudio de la estructura y la heterogeneidad de relleno de las balsas de lodos de la mina San Carlos se ha hecho uso de la técnica de tomografía eléctrica. El método empleado se basa en la determinación de la resistividad eléctrica o, como la define Reynolds (2001), la dificultad que encuentra la corriente eléctrica al atravesar diferentes materiales y estructuras geológicas. Esta corriente se inyecta mediante electrodos en el terreno y dependiendo de la intensidad de esta, la distancia entre electrodos y la propia morfología del subsuelo se detectan las zonas de diferente potencial (Telford et al., 1990).

Esa técnica mide los valores de la resistividad eléctrica aparente, denominada así porque se refiere a una mezcla de resistividades en un terreno heterogéneo en distintos puntos y profundidades. La resistividad está directamente relacionada con la presencia de agua en los poros, que actúa como electrolito, lo que hace esta técnica especialmente útil para el estudio de rocas sedimentarias y sedimentos porosos (González, 2011). Para su determinación y la obtención de perfiles bidimensionales, existen varios dispositivos electródicos lineales. Esencialmente, con cuatro electrodos (dos para inyectar la corriente, A y B, y dos para medir la diferencia del potencial entre ellos, M y N) y el factor geométrico conocido se puede calcular la resistividad con cualquier dispositivo tetraelectródico. Cada uno de ellos tiene sus ventajas y desventajas, las principales diferencias consisten en la fortaleza de la señal y la sensibilidad. Las configuraciones más convencionales son Schlumberger, Wenner, dipolo–dipolo, polo–dipolo, y polo–polo (Everett, 2013).



Se realizaron un total de seis perfiles de tomografía eléctrica con el equipo del fabricante *Iris Instruments* (modelo *Syscal Kid Switch 48*): dos transversales (H1 y H3), de orientación O-E, y uno longitudinal (H2), de orientación N-S tanto en la campaña de otoño de 2020 como en la de primavera de 2021 (Figura 9).



Figura 9: Situación y orientación de los perfiles de tomografía eléctrica realizados en la balsa en cada una de las campañas.

El montaje consiste en la conexión a la unidad central de medición de dos bobinas de cable con 24 conectores cada una, extendidas a ambos lados del equipo, como se muestra en la Figura 10. Estos cables están conectados a su vez a los electrodos (estacas de acero inoxidable) clavados en el suelo con un espaciado de 5 m entre ellos. De esta manera, se realizan perfiles de una longitud máxima de 235 m, que pueden enlazarse consecutivamente hasta alcanzar la longitud de perfil deseada.



*Figura 10: Montaje de equipo de TRE.*

A fin de poder realizar una comparación de los resultados obtenidos en diferentes épocas del año, y con diferentes condiciones de humedad, la ubicación de los perfiles de ambas campañas coincide. Sin embargo, en la campaña de campo de 2021 y a la vista de los resultados obtenidos en la campaña anterior, se aumentó la longitud de los perfiles H2 y H3 para alcanzar una profundidad mayor. Cabe destacar otra diferencia en el caso del perfil longitudinal H2. Este perfil, al ser el de mayor longitud, está compuesto por otros perfiles consecutivos más cortos enlazados y parcialmente superpuestos; en la campaña de 2020 se enlazaron solo dos perfiles individuales, mientras que en la campaña de 2021 se enlazaron tres con el mismo objetivo de profundizar más.

Para todos los perfiles se eligió la configuración Wenner-Schlumberger (Figura 11), que se caracteriza por una señal moderadamente alta, sensibilidad a estructuras horizontales y verticales, y una buena relación general entre la resolución y profundidad (e.g. Gómez-Ortiz et al., 2010; Martín Crespo et al., 2018). Además, para asegurar la fiabilidad de los datos obtenidos, el equipo realiza seis medidas consecutivas por cada cuadripolo de electrodos, calculando el error medio cuadrático de las mismas y almacenando el valor medio de las medidas siempre que ese error sea inferior al 2%.

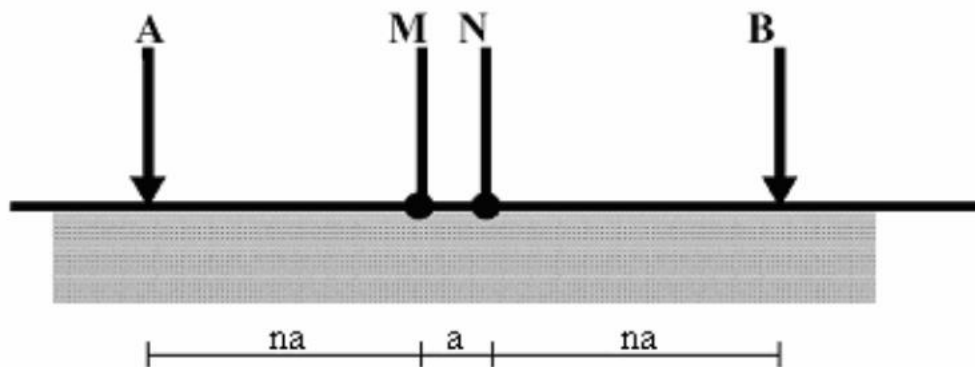


Figura 11: Dispositivo Wenner-Schlumberger (A y B — electrodos inyectoros, M y N — electrodos de potencial). Fuente: edicionsupc.

#### 4.2. Trabajo en laboratorio (*ex situ*) y tratamiento de los datos

El análisis de las concentraciones de carbonatos, bicarbonatos (realizados mediante Potenciometría), aniones, cationes (realizados mediante Cromatografía Iónica) y metales (realizados mediante Espectrometrías ICP-MS e ICP-OES) fue efectuado en el Centro de Apoyo a la Investigación de Ciencias de la Tierra y Arqueometría de la Universidad Complutense de Madrid. Los metales también se analizaron mediante Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente en un laboratorio externo certificado, Activation Laboratories (Actlabs) de Canadá. Los límites de detección de medida de estos fueron: 0,01  $\mu\text{g/L}$  para Cd y Pb, 0,2  $\mu\text{g/L}$  para Cu, 0,03  $\mu\text{g/L}$  para As, 0,1  $\mu\text{g/L}$  para Ba y Mn, 0,3  $\mu\text{g/L}$  para Ni, 0,5  $\mu\text{g/L}$  para Zn y 10  $\mu\text{g/L}$  para Fe.

La etapa de pretratamiento de las muestras es imprescindible, y consiste en el filtrado con filtros de acetato de celulosa de 0,45  $\mu\text{m}$ , de este modo se separan del agua las partículas en suspensión mayores de 3  $\mu\text{m}$ . También es importante mantener las muestras constantemente refrigeradas hasta que éstas lleguen al laboratorio para evitar las posibles alteraciones de pH.

Se han tomado los valores de la analítica que se encontraban por debajo del límite de cuantificación, como el propio valor del límite. Para el tratamiento de los datos se han utilizado los siguientes softwares: Microsoft Excel, "EASY QUIM", diseñado por el Departamento de Ingeniería Civil y Ambiental de la Universidad Politécnica

de Cataluña. Con ellos se han calculado los balances químicos, se ha analizado las muestras estadísticamente y se han representado gráficamente la composición y los parámetros fisicoquímicos de las aguas.

El software utilizado para la inversión de los datos de resistividad es el RES2DINV versión 6.2, de Geotomo Software. Previamente se realizó un control de calidad de las medidas de resistividad para eliminar aquellas en las que la relación señal/ruido sea baja. Para ello, todas las medidas de resistividad aparente con un error medio cuadrático superior al 2% fueron eliminadas antes de la modelización. El programa de modelización permite obtener, a partir del conjunto de medidas de resistividad aparente, un perfil 2D de medidas de resistividad real mediante una inversión por elementos finitos. A partir de un modelo inicial sencillo, y mediante un proceso iterativo, el programa calcula un modelo de resistividades que reproduzca de la manera más precisa posible el conjunto de medidas de resistividad obtenidas en campo. El proceso iterativo finaliza cuando el error medio cuadrático entre el modelo y los datos de campo está por debajo de un valor bajo, inferior al 10%, o bien cuando se alcance un número de iteraciones suficientemente grande. Un error medio cuadrático del modelo de resistividad inferior al 10% asegura que dicho modelo es fiable y ajustado a los datos de campo, y por tanto reproduce la estructura geoelectrica de manera precisa.

## 5. RESULTADOS

### 5.1. Composición química de aguas

En la Figura 12, Figura 13 y Figura 14 se han representado los contenidos de los metales potencialmente contaminantes en las aguas de cada uno de los puntos de muestreo. Generalmente, se observa una tendencia al aumento de concentración de metales en las muestras de primavera de 2021 en comparación con los de otoño de 2020, tanto en los pozos como en la galería o el pozo principal de la mina Santa Teresa. Las cantidades de Ni, Cd y Pb, siendo estos los elementos más alarmantes en el agua (junto al As y el Hg) no superan 1  $\mu\text{g/L}$  en ninguno de los pozos muestreados en la campaña de otoño, y aumentan mínimamente en primavera. El aumento más significativo de estos elementos sobre todo se ve en los puntos 131, 98, 85 ubicados al sur de la zona de estudio. La diferencia más apreciable entre las concentraciones de las dos campañas es la del Fe, la del Mn en algunos puntos, como el pozo PP29 y la galería, y la del Zn. Sin embargo, este último es el único metal cuya concentración disminuye de una campaña a la siguiente en todos los pozos y en la galería.

Como se muestra en la Figura 12 la concentración de metales en el agua de la galería que se ubica en la proximidad de la balsa de lodos es similar a las muestras de los pozos representados en la Figura 13. Solo destaca el As, cuya concentración es menor que en los demás puntos a excepción del pozo 153, que tiene valores de concentración muy similares.

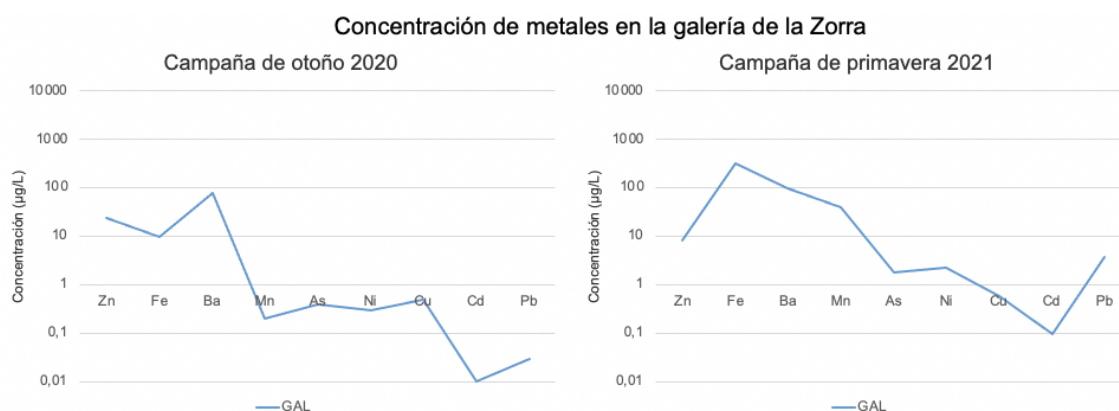
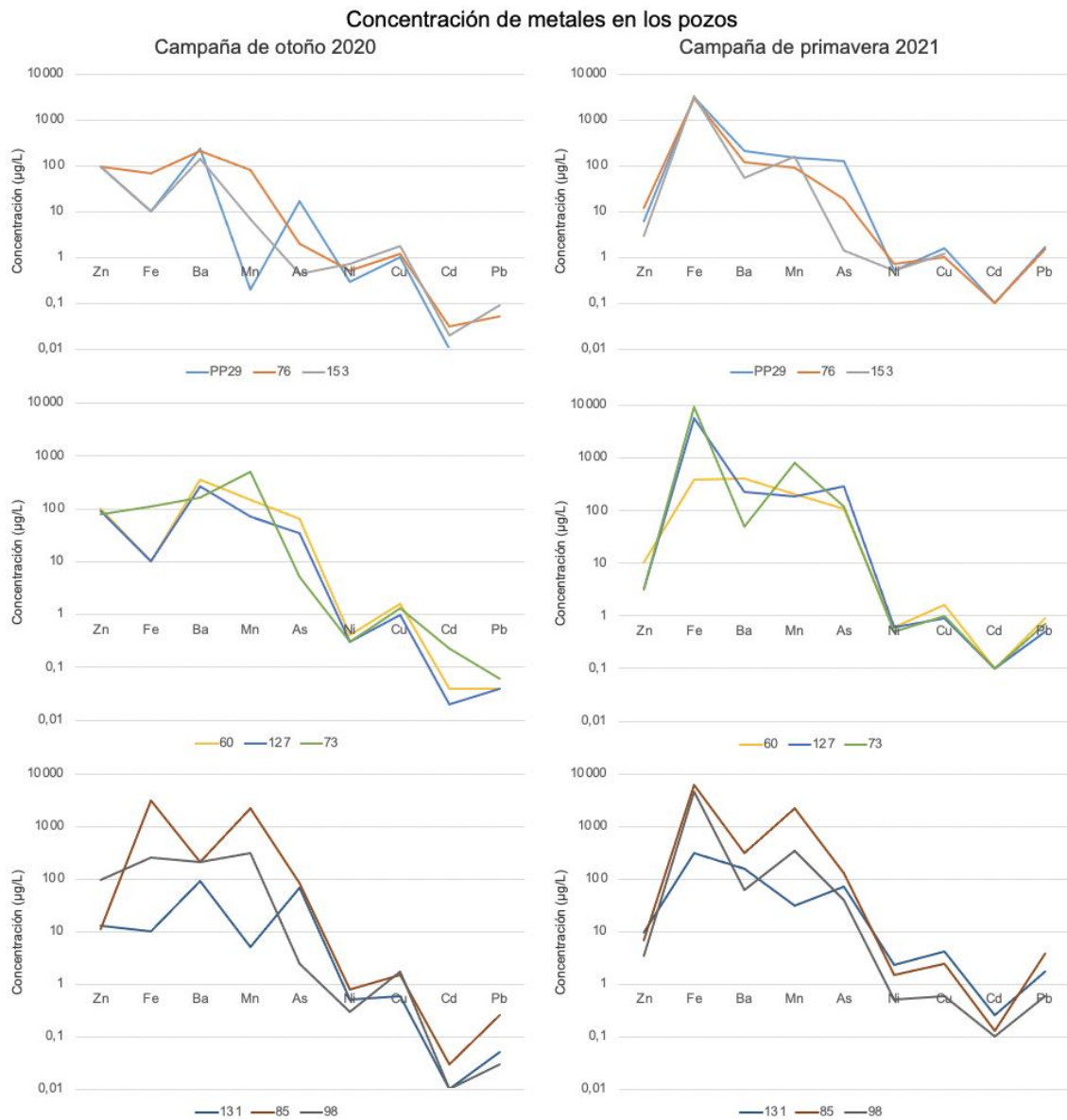


Figura 12: Contenido en metales en el agua de la galería de la Zorra en ambas campañas.





*Figura 13: Contenido en metales en las muestras de agua de pozos en ambas campañas.*

Las muestras del pozo de la mina Santa Teresa (Figura 14) destacan por tener las concentraciones de Zn en otoño y Pb en primavera más altas de los puntos muestreados, y la segunda mayor concentración de As en primavera.

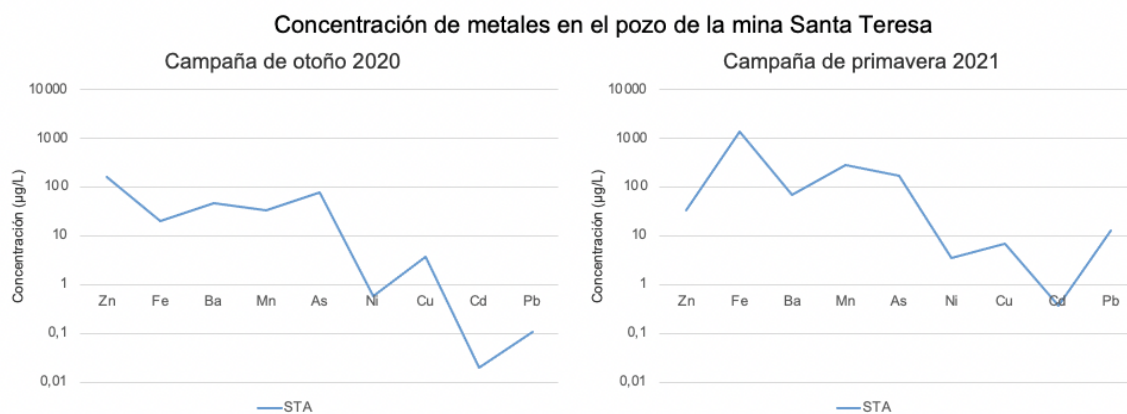


Figura 14: Contenido en metales en el agua del pozo de la mina Santa Teresa en ambas campañas.

Tal y como se observa la Tabla 3, la concentración en todos los iones aumenta en la campaña de primavera de 2021. Los valores más altos de concentración en iones de las aguas se encuentran en los pozos 131 y Santa Teresa.

Tabla 3: Concentración en iones de las aguas de ambas campañas

	Punto del muestro										
	PP29	76	153	60	127	131	73	85	98	GAL	STA
Concentración en aniones de las aguas de la campaña de otoño 2020 (mg/L)											
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	56,0	40,0	100,0	77,0	69,0	260,0	103,0	150,0	122,0	43,0	655,0
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1,6	0,9	2,9	1,6	0,6	47,0	1,3	1,8	1,0	24,0	209,0
Cl <sup>-</sup>	1,3	0,7	1,9	0,9	1,1	22,0	2,8	3,3	2,8	2,2	141,0
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,1	0,1	0,5	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,0	3,2	0,1
Concentración en cationes de las aguas de la campaña de otoño 2020 (mg/L)											
Na <sup>+</sup>	4,2	2,7	4,4	3,7	6,1	53,0	10,0	7,9	13,0	4,5	260,0
K <sup>+</sup>	1,4	2,0	5,4	0,9	1,2	4,1	3,1	7,5	2,2	1,2	12,0
Ca <sup>2+</sup>	13,0	7,5	27,0	21,0	15,0	26,0	20,0	18,0	27,0	21,0	51,0
Mg <sup>2+</sup>	3,5	2,3	2,8	2,9	3,6	34,0	6,0	5,4	5,1	3,7	112,0
Concentración en aniones de las aguas de la campaña de primavera 2021 (mg/L)											
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	96,0	39,0	112,0	124,0	102,0	355,0	104,0	138,0	124,0	58,0	1147,0
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	4,2	1,3	1,9	1,2	1,3	62,0	0,3	0,0	1,3	42,0	459,0
Cl <sup>-</sup>	2,4	1,3	2,2	2,9	3,0	28,0	3,0	3,1	3,2	4,0	230,0
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,7	0,3	0,3	0,3	6,0	0,3
Concentración en cationes de las aguas de la campaña de primavera 2021 (mg/L)											
Na <sup>+</sup>	8,0	1,7	3,4	7,0	11,0	63,0	10,0	6,0	12,0	7,0	372,0
K <sup>+</sup>	2,5	2,0	4,8	2,0	2,3	5,6	2,5	5,2	1,5	2,0	19,0
Ca <sup>2+</sup>	20,0	7,6	32,0	29,0	20,0	46,0	19,0	15,0	26,0	27,0	116,0
Mg <sup>2+</sup>	6,0	2,1	3,1	6,0	5,4	40,0	7,0	4,3	4,9	6,0	161,0

El rango de concentraciones del anión bicarbonato es de 39 a 1147 mg/L, y el del catión calcio es de 7,5 a 116 mg/L. Sin embargo, en cuanto al análisis estadístico es más correcto separar los demás pozos de la galería y del pozo principal de la mina Santa Teresa. Los valores medios y el rango de la concentración de los iones en los pozos se observan en la Tabla 4. La concentración en nitratos es despreciable en todos los puntos del muestreo.

Tabla 4: La concentración media y el rango de concentración en los pozos (excluyendo STA).

	Campaña de otoño 2020 (mg/L)		Campaña de primavera 2021 (mg/L)	
	Promedio	Rango	Promedio	Rango
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	108,6	40,0-260,0	132,7	39,0-355,0
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	6,5	0,6-47,0	8,1	0,0-62,0
Cl <sup>-</sup>	4,1	0,7-22,0	5,5	1,3-28,0
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,1	0,0-0,5	0,3	0,3-0,7
Na <sup>+</sup>	11,7	2,7-53,0	13,6	1,7-63,0
K <sup>+</sup>	3,1	0,9-7,5	3,2	1,5-5,6
Ca <sup>2+</sup>	19,4	7,5-27,0	23,8	7,6-46,0
Mg <sup>2+</sup>	7,3	2,3-34,0	8,8	2,1-40,0

## 5.2. Parámetros fisicoquímicos de aguas

Todas las aguas son anóxicas, o prácticamente anóxicas a la profundidad muestreada. El único punto donde el valor de oxígeno disuelto en ambas campañas ronda alrededor de 9 mg/L es la Galería de la Zorra (GAL). El pH de las aguas se encuentra en el rango 5,5-7,5, siendo los valores de 5,5 hasta 7 ligeramente ácidos y los de 7 hasta 7,8 ligeramente alcalinos. En la Figura 15 se observa que todas las muestras de la campaña de otoño son ligeramente ácidas a excepción de los pozos 127 y el 85. Además, el pH del agua de estos pozos disminuye en la campaña de primavera, mientras que el pH de todas las demás muestras aumenta hasta ligeramente alcalino o cercano a neutro. El cambio de pH entre otoño y primavera más brusco se midió en el pozo 98 (aumento en 1,51) y en el pozo 131 (aumento en 1,46).

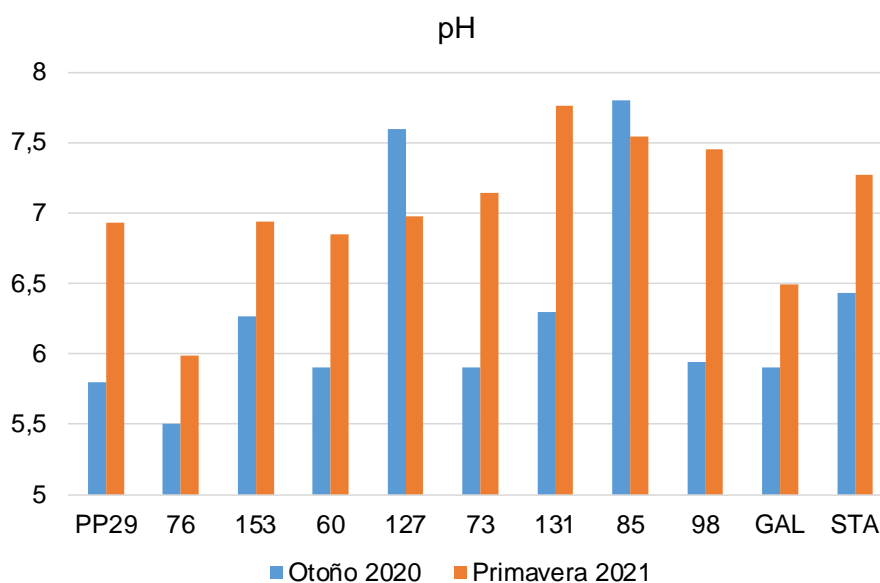


Figura 15: pH de las aguas muestreadas en ambas campañas

A excepción de las muestras del pozo principal de la mina Santa Teresa (STA) y las del pozo 131, la conductividad eléctrica de las aguas es relativamente baja en ambas campañas, no superando el valor de 340  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (Figura 16). El valor medido en el campo en la campaña de otoño en el punto STA es el más alto (3645  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ), pero la conductividad en este punto disminuye hasta 2953  $\mu\text{S}/\text{cm}$  en primavera. La conductividad aumentó en primavera solo en los pozos 127 y 131, en los 153 y 98 permaneció igual, mientras que en el resto de los pozos ha disminuido.

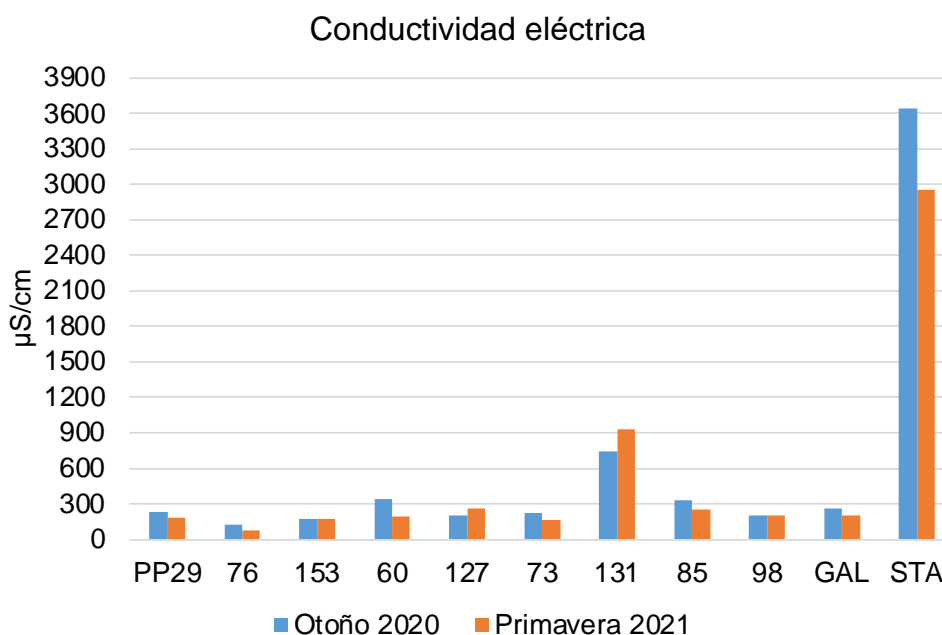


Figura 16: Conductividad eléctrica de las aguas muestreadas en ambas campañas.

La concentración de los sólidos disueltos totales se representa en la Figura 17, siendo esta la mayor en el punto muestreado STA (>1400 mg/L en ambas campañas). Generalmente, la concentración no supera el valor de 200 mg/L. Los valores en todos los puntos muestreados siguen la misma tendencia de aumentos y disminuciones que las medidas de la conductividad eléctrica descritas anteriormente, ya que estos dos parámetros están directamente relacionados.

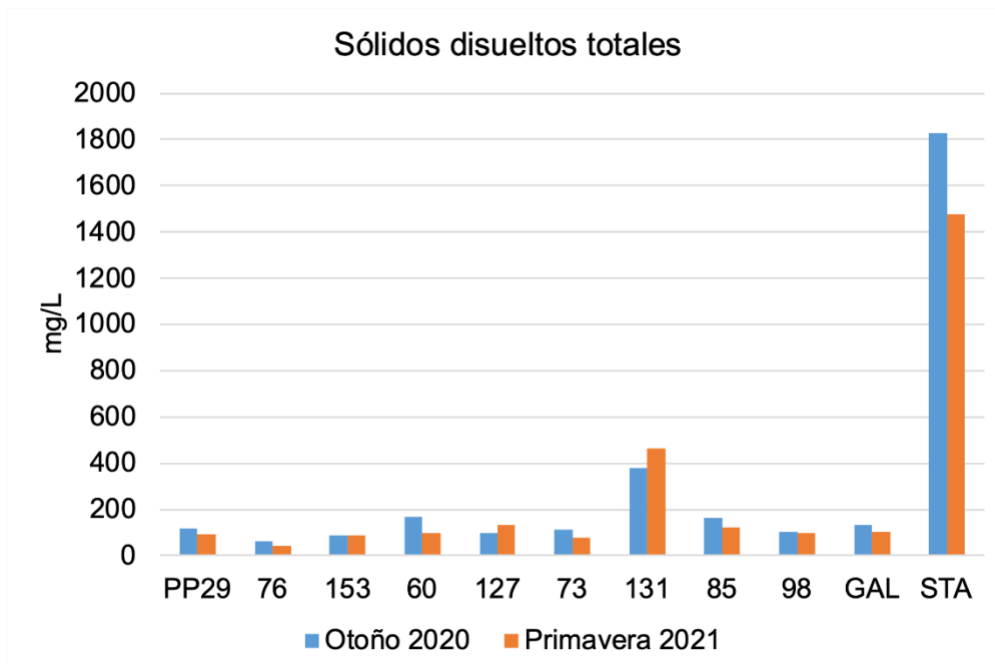


Figura 17: Sólidos disueltos totales en las aguas muestreadas en ambas campañas.

### 5.3. Perfiles de geofísica

Como se ha mencionado anteriormente en el apartado 4.1.2, se realizaron seis perfiles de resistividad (Figura 18, Figura 19 y Figura 20). Estos perfiles son el resultado de un proceso iterativo de inversión de los valores de resistividad aparente medidos en campo. Cada uno de los modelos de resistividad real viene acompañado con la información sobre el rango de la resistividad, el número de iteraciones y el valor del error resultante al realizar las iteraciones (valores <10% se consideran como aceptables). En el eje de abscisas se indica la orientación geográfica (O-E en los perfiles transversales, N-S en el perfil longitudinal), la distancia en metros desde el inicio del perfil y los puntos donde un perfil se cruza con otro. El eje de ordenadas corresponde a la escala de elevación/profundidad en metros referida al punto más bajo de cada perfil. Las unidades de la resistividad son  $\Omega \cdot m$ , en la leyenda los colores azules pertenecen a los valores de resistividad bajos hasta  $40 \Omega \cdot m$ , los verdes y amarillentos representan los valores intermedios de  $40$  a  $250 \Omega \cdot m$ , mientras que los anaranjados, rojos y morados son de resistividad alta, a partir de  $250 \Omega \cdot m$ .

Los lodos de las balsas de mina San Carlos tienen una granulometría fina y un carácter bastante homogéneo arcilloso y arenoso. Están compuestos predominantemente de óxidos de sílice, aluminio y hierro (Pryimak, 2021). Por tanto, las variaciones en los valores de resistividad vienen dados sobre todo por la cantidad de agua en los poros, o, mejor dicho, por el aire que queda en estos, siendo el aire uno de los mejores aislantes de la corriente eléctrica. Cuanto mayor sea el contenido de agua de un material, menor será el valor de la resistividad medida en él. De esta forma, podemos interpretar las variaciones estacionales de la resistividad eléctrica como variaciones en el contenido en agua de los materiales de la balsa y el sustrato. En todos los perfiles se observan unos valores de resistividad menores en mayo, debido a las precipitaciones de primavera de 2021.

Como se observa en la Figura 18, los mayores valores de resistividad en los perfiles trasversales H1 están asociados a la superficie de la balsa y la zona inferior, los bordes tienen resistividad intermedia. La zona de resistividad baja de color azul se encuentra en el centro y viene dado por la mayor cantidad de agua en los poros. Esta zona tiene mayor extensión lateral y alcanza más profundidad en el perfil de la campaña de mayo 2021 que en la de septiembre 2020.

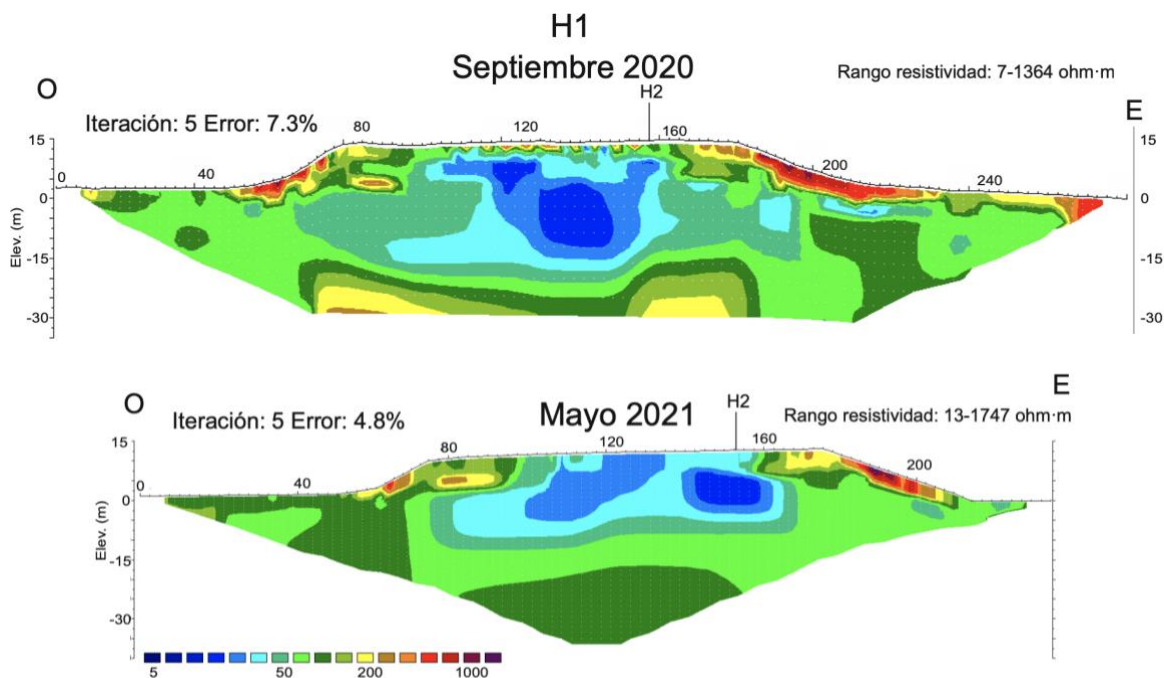


Figura 18: Perfiles transversales H1 de ambas campañas.

En los informes de IGME (1999a y 1999b) y anteriormente en el apartado 3.1.1 se ha descrito que las balsas están ubicadas sobre un recubrimiento de rañas plio-cuaternarias con disposición horizontal, que a su vez se encuentran sobre los materiales terciarios y metamórficos. Esto se comprueba con los perfiles, ya que visualmente se distinguen tres zonas principales de resistividades diferentes.

La zona superior corresponde a la balsa, en esta se alternan zonas de alta resistividad con otras de baja resistividad, siendo los últimos típicos de materiales porosos saturados en agua, como son los lodos. La zona intermedia tiene los valores de resistividad intermedia, aunque con algunas inclusiones discretas de baja resistividad, corresponde a los materiales terciarios y, finalmente, la zona inferior de resistividad más alta (típica de arenas secas o materiales metamórficos poco alterados) corresponde con el basamento metamórfico. Cabe destacar, que la zona inferior tiene en septiembre del año 2020 mayor resistividad en todos los perfiles que en los de mayo 2021.

En los perfiles transversales H3 (Figura 19) se ve que el relleno de la balsa en esta zona es menor que el de la H1, pero la distribución de resistividades sigue la misma tendencia que en los H1. En el caso de la zona inferior de los materiales metamórficos, las zonas de baja resistividad están asociadas a zonas subverticales de pequeña extensión lateral, lo mismo se observa en los perfiles longitudinales H2 (Figura 20) cerca de la intersección con el perfil H3.

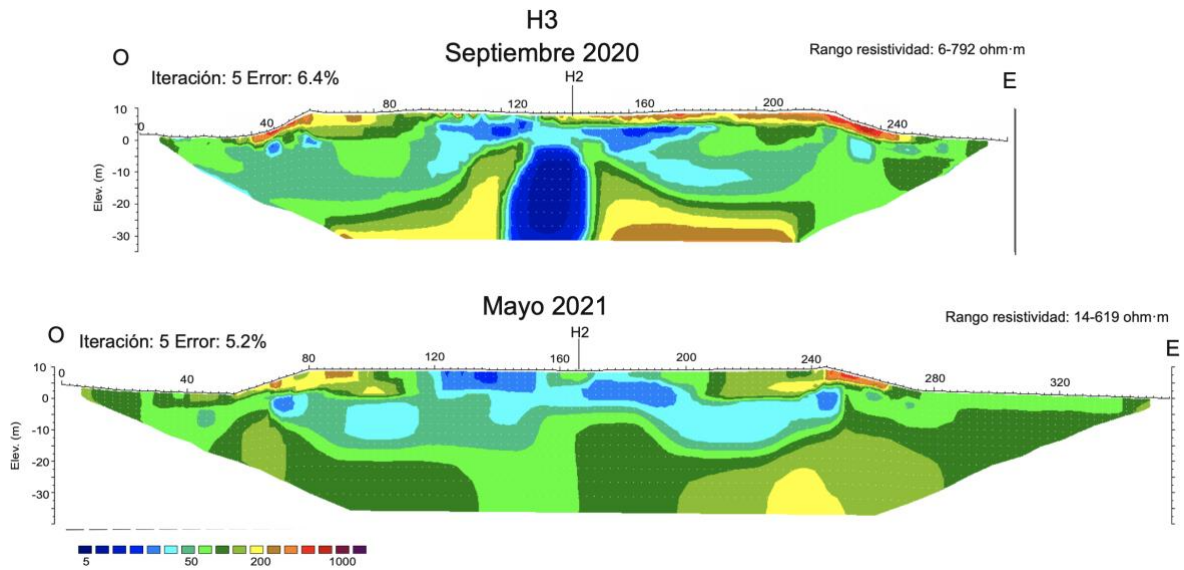


Figura 19: Perfiles transversales H3 de ambas campañas.

La línea negra continua próxima a la base en el perfil longitudinal de mayo de 2021 indica la profundidad alcanzada por el perfil de septiembre de 2020 compuesto por dos perfiles individuales consecutivos enlazados y parcialmente superpuestos, como se explicó en el apartado 4.1.2. Con mayor claridad se visualizan múltiples zonas de menor resistividad tanto en el interior de las balsas, como en los materiales terciarios infrayacentes.



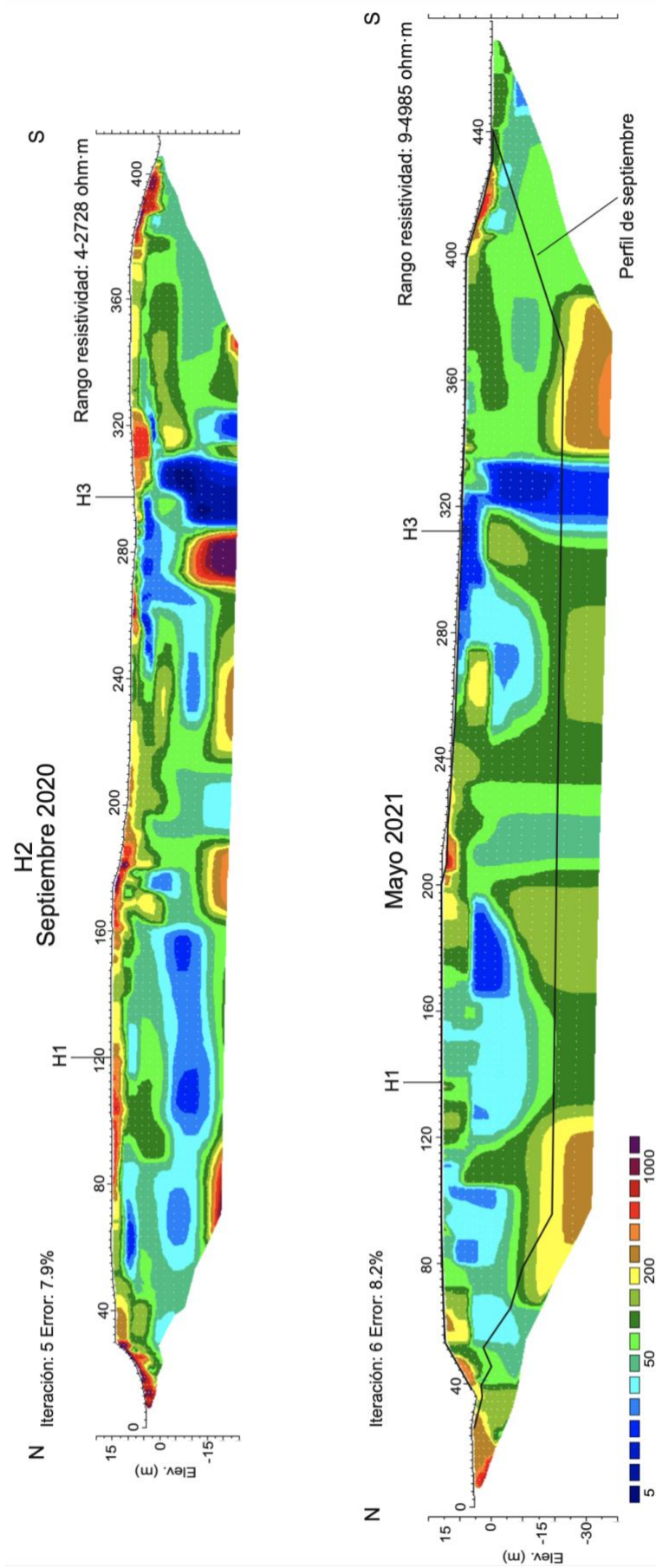


Figura 20: Perfiles longitudinales H2 de ambas campañas.

## 6. DISCUSIÓN

### 6.1. Aguas

Las aguas afectadas por la actividad minera suelen tener una o varias de las siguientes características: turbidez, pH ácido y alta concentración en sulfato, Fe y Al, y otros metales. La principal diferencia entre contaminación en sustancias orgánicas y contaminación en metales es el hecho que los últimos no pueden ser destruidos por procesos biológicos o químicos, solo ser eliminados o reducidos por procesos físicos. Su movilidad, cantidad y distribución es difícil de modelizar y predecir, puesto que es necesario considerar múltiples factores tanto fisicoquímicos de cada metal o sustancia en particular, como geológicos y topográficos locales, además de las tecnologías mineras empleadas (Smith, 2007).

Los cambios estacionales en la concentración de metales pesados en los pozos y en la galería se discutirán a continuación. Los minerales económicamente más importantes del distrito son sulfosales, pero en la ganga se encontraban varios sulfuros, sulfatos, óxidos e hidróxidos, carbonatos (e.g. siderita, goetita, barita, etc.) (Calvo y Savillano, 1994). Para complementar las gráficas del apartado 5.1, se ha realizado un breve análisis estadístico univariado, destacando los elementos con el mayor rango y media. La secuencia de los elementos menores con la mayor concentración media es  $Fe > Mn > Ba > Zn > As$ , el Fe y el Mn además tienen los mayores rangos en ambas campañas. Los elementos con el cambio en concentración entre las campañas más brusco son Fe y As (Figura 21 y Figura 22 respectivamente). Cabe representar aparte el Zn (Figura 23), cuya concentración disminuye en la campaña de primavera, como ya se ha mencionado en el 5.1.

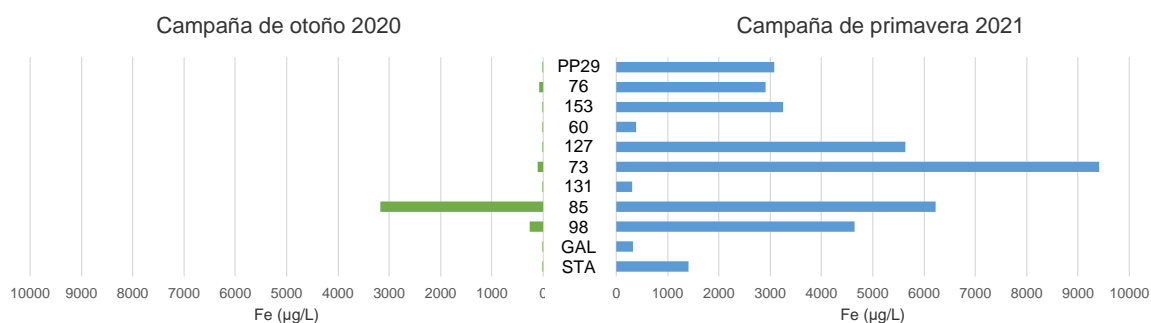


Figura 21: Comparación de concentración de Fe en las muestras de distintas campañas.

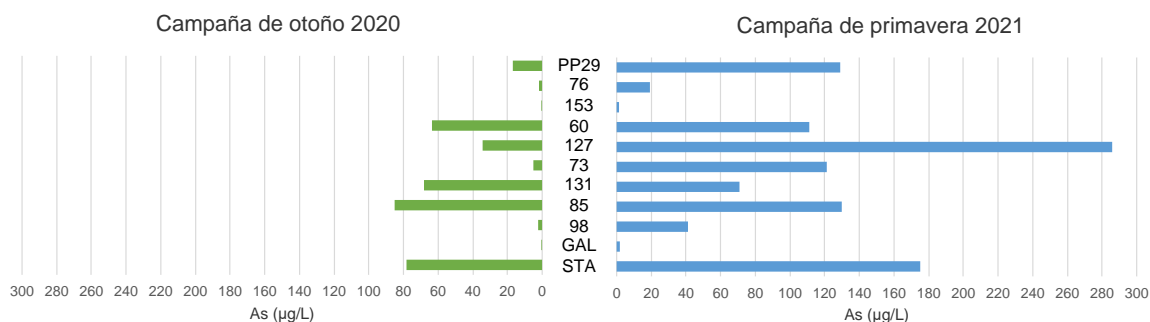


Figura 22: Comparación de concentración de As en las muestras de distintas campañas.

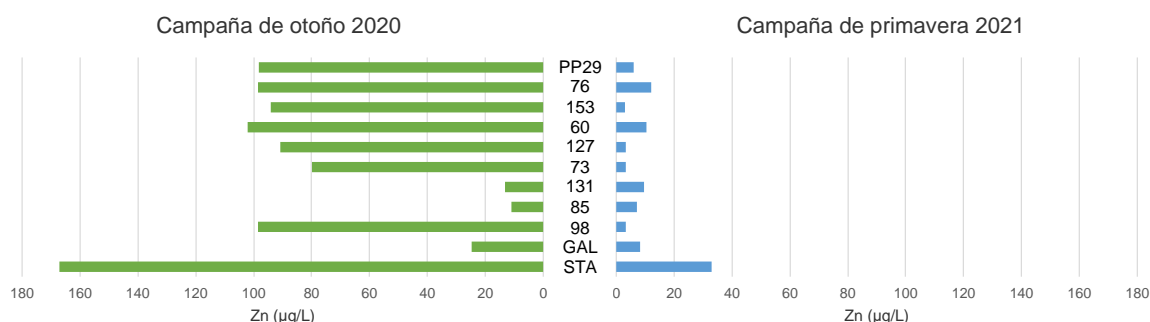


Figura 23: Comparación de concentración de Zn en las muestras de distintas campañas.

Normalmente, los orígenes del Fe y Zn se deben a la oxidación de los sulfuros, del As, Mn y Ni suelen aparecer como impurezas en estos minerales, sobre todo sulfuros de hierro, también presentes en la paragénesis. La determinación del origen del Ba es trivial, siendo la barita uno de los minerales constituyentes de la ganga.

Uno de los principales factores a tener en cuenta en el caso de los cambios, tanto en concentración, como en los parámetros fisicoquímicos, es el factor climático. El muestreo de las aguas de la campaña de septiembre 2020 se realizó justo en los primeros días lluviosos, después de unos meses sin llover, de acuerdo con los datos descargados desde Opendata AEMET (2022), mientras que previo a la campaña de primavera de 2021 hubo varias semanas de precipitaciones. En septiembre se tomaron las muestras de aguas en dos distintos encharcamientos de las balsas con los siguientes parámetros: pH 6.54, conductividad eléctrica 240  $\mu\text{S}/\text{cm}$  y TDS 28 ppm; y pH 6.41, conductividad eléctrica 47  $\mu\text{S}/\text{cm}$  y TDS 24 ppm. La recarga a través el agua de lluvia que altera el pH en distintas estaciones se deduce además de la Tabla 2, donde claramente se observa el aumento de nivel freático en

primavera en todos los pozos, menos el 60. Este último puede estar totalmente desconectado de las demás galerías, ya que distintos pozos corresponden a las minas distintas. El Filón Rico es discontinuo e interrumpido por bancos de cuarcita y tal y como se observa en la Figura 1 incluso las galerías principales no están todas interconectadas entre sí. Otras razones de esta excepción pueden tener carácter muy local.

En el rango de pH entre 6 y 8 es probable que la parte de los metales pueden encontrarse en forma de partículas coloidales o hidróxidos (García García, 2004). Por ejemplo, el Fe en este rango de pH puede pasar a formar  $\text{Fe}_2(\text{OH})_4^-$ , aumentando su solubilidad y, por tanto, la concentración con la alcalinidad, sin embargo, es complicado determinar la especiación sin análisis adicionales. Un estudio complementario sería necesario. La mayoría de los metales (e.g., Pb, Zn, Cd, Cu, Ni) que se encuentran en las aguas muestreadas son cationes que normalmente tienen carga +2, y existe una relación inversamente proporcional entre su concentración y el pH. Es decir, a mayor acidez mayor movilidad de los cationes. Esto se aprecia en las Figura 24 y Figura 25 en los diagramas de Ficklin et al., (1992) modificados, en los cuales la concentración total de estos metales (dominada por Zn) está representada frente al pH. Para este estudio no se analizó el Co, dada la inusual ausencia de sus minerales en la paragénesis (Calvo y Sevillano, 1994), por tanto, no se incluyó en la suma. Se observa que en la campaña de primavera la concentración disminuye. De acuerdo con Ficklin et al., (1992) se pueden clasificar las muestras de ambas campañas como casi neutras, con poca concentración en metales.

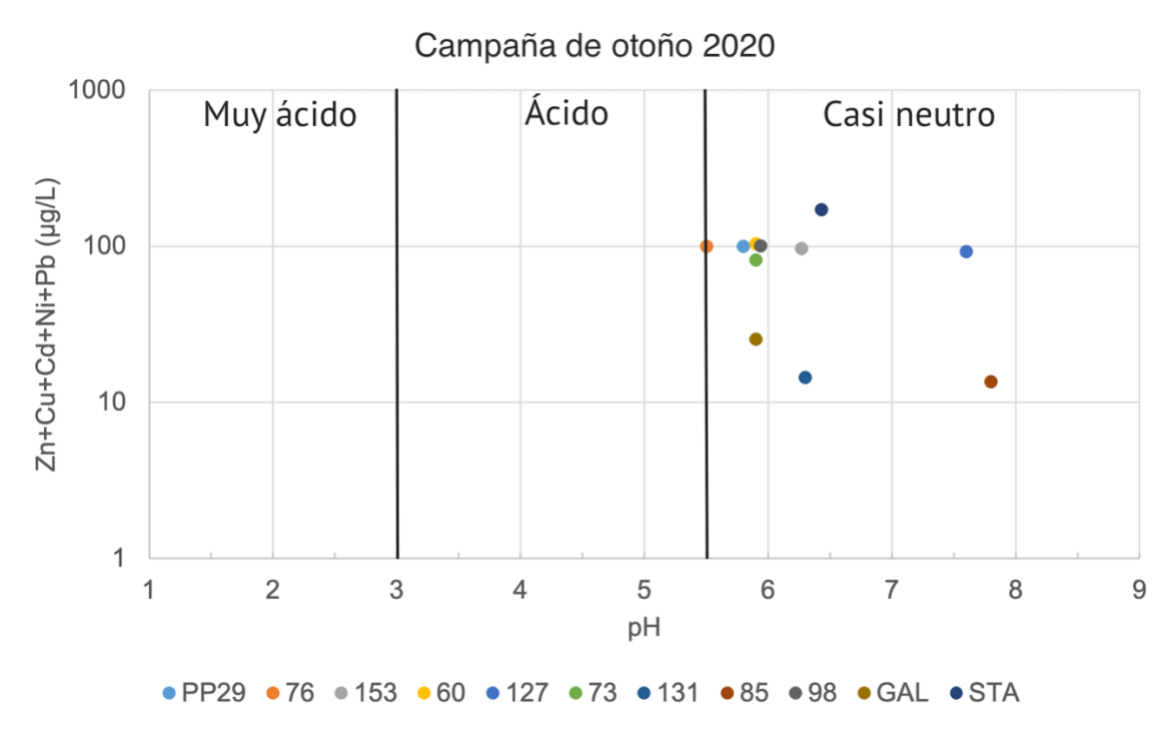


Figura 24: Modificado del diagrama de Ficklin (1992) con la concentración en metales de aguas de otoño.

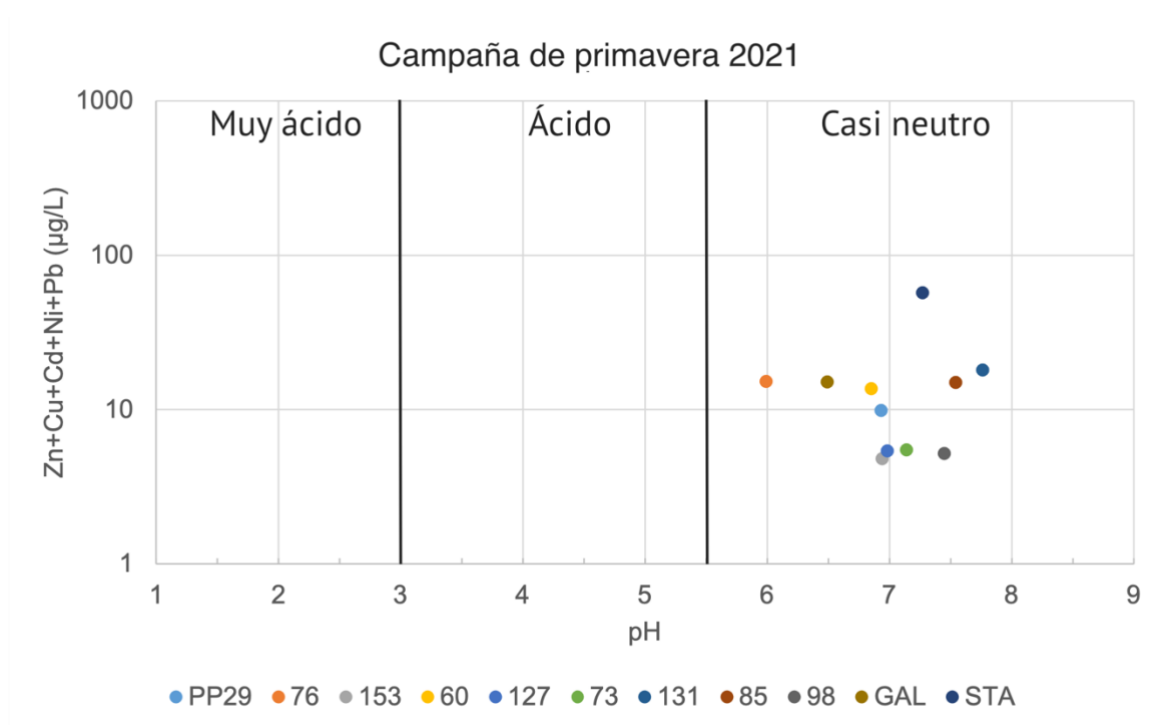


Figura 25: Modificado del diagrama de Ficklin (1992) con la concentración en metales de aguas de primavera.

El único semimetal de los analizados que se encuentra en considerable cantidad es el As. El comportamiento de semimetales depende de la carga de las especies químicas que forman, del oxígeno disponible y el pH del sistema acuático. Por ejemplo, en las aguas superficiales su grado de movilidad después de formar

oxianiones suele aumentar con la alcalinidad (Smith, 2007).

Fijándose en las concentraciones de Zn y As por separado, según Lewis (2010) el comportamiento de estos en función de pH se observa en Figura 26. La solubilidad del Zn disminuye mucho a medida que el pH asciende hasta 7, momento en el cual deja de ser soluble. Por tanto, en otoño, con un pH medio de 5.5-6, hay más Zn disuelto en el agua, y en primavera con un pH medio superior a 7, el Zn disminuye mucho al hacerse insoluble. El comportamiento de As es diferente, con pH inferior a 7 tiene una solubilidad mucho menor que a partir de 7, lo que explicaría su mayor presencia en primavera respecto al otoño.

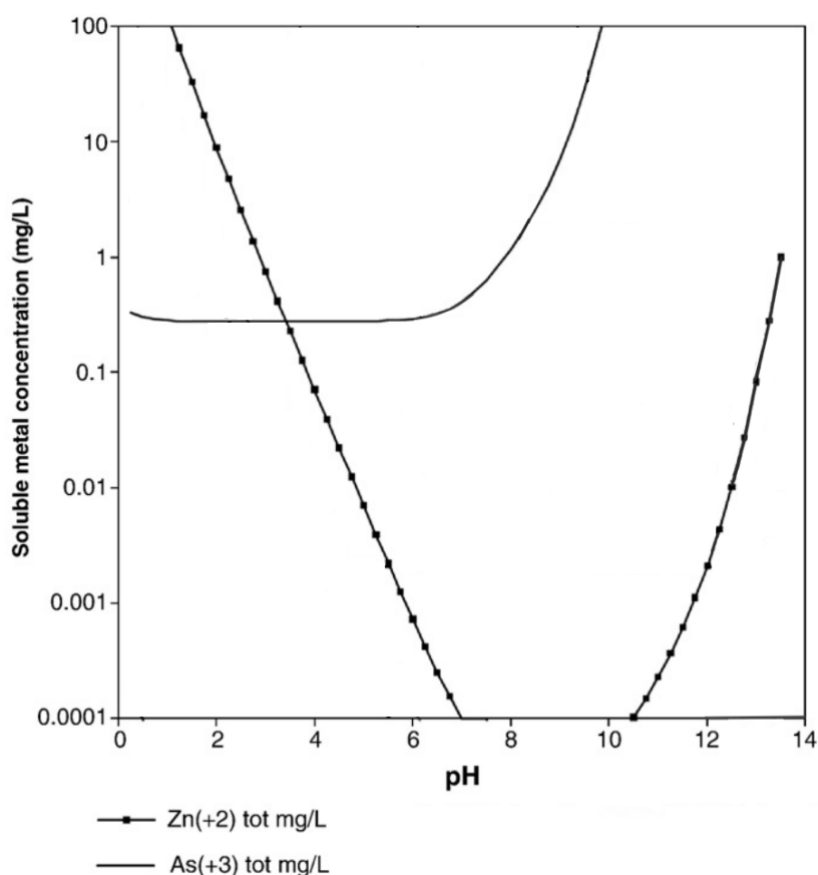


Figura 26: Modificado del diagrama de Lewis (2010) con la influencia del pH en la solubilidad de As y Zn.

Cabe tener en cuenta que metales encontrados en las muestras de agua de los pozos pueden mobilizarse por las fallas más allá de las conducciones hechas por el ser humano, puesto que las galerías ya están inundadas por las aguas subterráneas. En España no existen niveles de calidad definidos en la legislación para aguas subterráneas no destinadas al consumo humano; es por eso que, a fin

de evaluar la contaminación por metales pesados, tanto en otros estudios e informes como en el presente trabajo, normalmente se usa como referencia la normativa holandesa (ESDAT, 2009). Esto es especialmente evidente en los casos de contaminación industrial. Esta Normativa tiene dos niveles: de objetivo, que es un valor límite de calidad, y de intervención que, como dice su propio nombre, es el límite a partir de cuál es necesaria una actuación que remedie la desviación de la norma. En la Tabla 5 se muestran los valores definidos por la Normativa para los metales pesados.

*Tabla 5: Niveles de calidad de aguas subterráneas según ESDAT (2009)*

	Metales pesados	
	Nivel objetivo (µg/L)	Nivel de intervención (µg/L)
As	7,20	60,00
Cd	0,06	6,00
Cr	2,50	30,00
Co	0,70	100,00
Cu	1,30	75,00
Pb	1,70	75,00
Hg	0,01	0,30
Ni	2,10	75,00
Zn	24,00	800,00

Varios pozos tienen agua con una cantidad de As que a veces supera en más del doble los valores del nivel de intervención: los pozos PP29, 127 y 73 en primavera; y los pozos 60,131, 85 y STA en ambas estaciones. Y a pesar de que el resto de los metales no superan la concentración de este nivel, hay que tener en cuenta que algunos, como el Zn y el Pb, tampoco alcanzan la del nivel de objetivo en varias muestras.

Con el fin de comparar la composición iónica de las aguas de distintos puntos y a su vez las de las distintas campañas, se utilizaron los diagramas de Schoeller-Berkaloff que, al tener la escala semilogarítmica, facilita la representación clara de varias muestras a la vez. En la Figura 27 se observa que el agua con la mayor concentración en iones en otoño proviene del pozo de la mina Santa Teresa. La misma tendencia de proporciones sigue el agua del pozo 131, además es el segundo con la mayor concentración.

## DIAGRAMA DE SCHÖELLER-BERKALOFF

### Campaña de otoño 2020

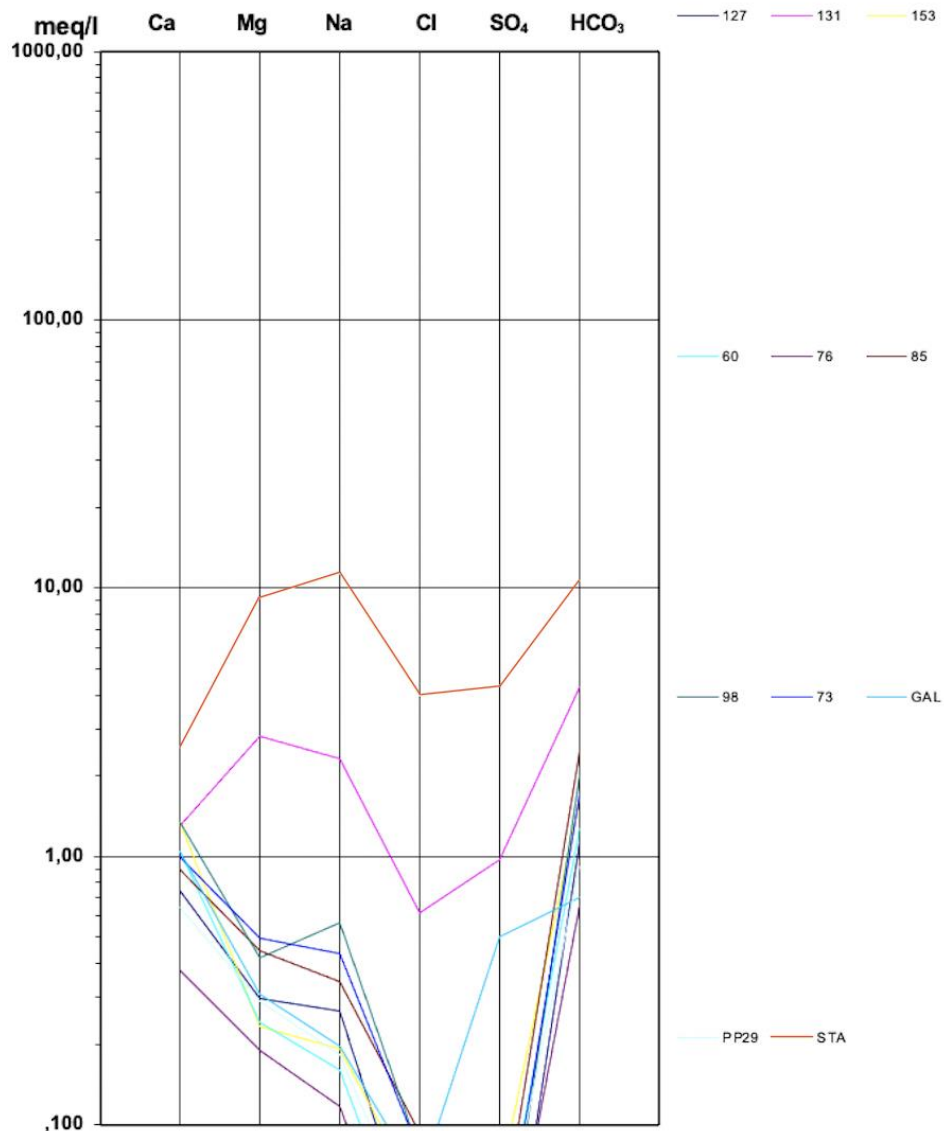


Figura 27: Diagrama de Schoeller-Berkaloff de aguas de la campaña de otoño 2020.

En la Figura 28 se representaron las muestras de primavera donde se aprecia una pequeña variación en la composición de las aguas. La concentración en cloruro, sulfato y bicarbonato aumenta notablemente.



## DIAGRAMA DE SCHÖELLER-BERKALOFF

### Campaña de primavera 2021

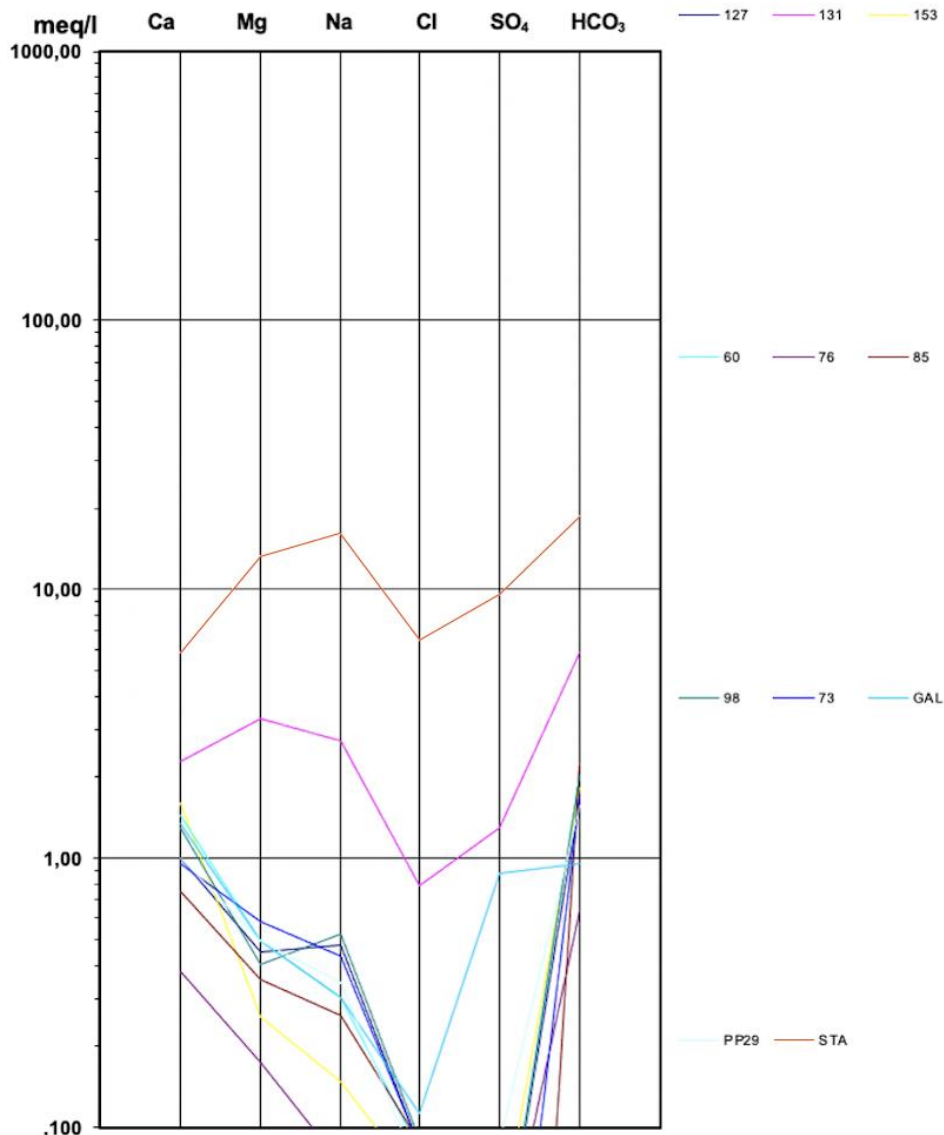


Figura 28: Diagrama de Schoeller-Berkaloff de aguas de la campaña de primavera 2021.

Con el propósito de clasificar las aguas en más detalle y determinar la posterior relación de las mismas con la geología de la zona, se elaboraron dos diagramas de Piper para cada una de las campañas realizadas (ANEXO, Figura 31 y Figura 32), que contienen los once puntos de muestreo. En el triángulo inferior izquierdo de los diagramas se pueden apreciar los valores porcentuales de la concentración de los cationes principales: calcio, magnesio, sodio y potasio, y en el derecho los aniones principales: cloruro, sulfato y bicarbonato. El agua se clasifica en función de los iones mayoritarios. En los diagramas se observa que el anión predominante de todas las muestras en ambas campañas es el bicarbonato, llegando a un valor

cercano a 100% en todos los puntos, a excepción de los pozos 131 y STA y la galería (GAL), ya mencionados anteriormente. Estos dos últimos puntos contienen el porcentaje elevado de anión sulfato 23% y 38% respectivamente en la campaña de otoño y 27% y 43% respectivamente en la de primavera. El catión predominante en todas las aguas, excepto la del STA y el pozo 131, es el calcio. La abundancia iónica relativa también se muestra con las siguientes secuencias:  $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$  para aniones y  $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ + \text{Na}^+$  para cationes.

Según clasificación de Piper las aguas en otoño son todas bicarbonatadas: cálcicas en los pozos 153, 60 y 98, cálcico-magnésicas en los pozos 76, PP29, 73, 127 y 85, magnésico-sódico-cálcicas en el pozo 131, sódico-magnésicas en el pozo STA, y cálcico-magnésicas en GAL. En primavera las aguas bicarbonatadas son: cálcicas en los pozos 153 y 60, cálcico-sódicas en el 98, cálcico-magnésicas en los pozos 76, PP29, 73, 127 y 85, magnésico-sódico-cálcicas en el pozo 131, sódico-magnésicas en el pozo STA; además se podría clasificar GAL como bicarbonatadas-sulfatadas cálcico-magnésicas.

Esa composición es esperable, puesto que los pozos están perforados en los materiales metamórficos (predominante neis glandular con megacristales de feldespato). Aunque en la Figura 5 se ve que algunos pozos están sobre la Raña o sedimentos cuaternarios, estos no tienen el espesor suficiente para influir en gran medida en la composición. La mayor diferencia en la concentración iónica en el agua de galería en comparación con las de los pozos consiste en la presencia del anión sulfato en ambas campañas. Este sulfato claramente proveniente de los materiales Terciarios en los cuales esta fue excavada. Una mayor concentración en sulfato presente en los pozos STA y 131 más probablemente viene de la oxidación de sulfuros, mientras que mayor concentración en sodio y magnesio podrían liberar algunos silicatos.

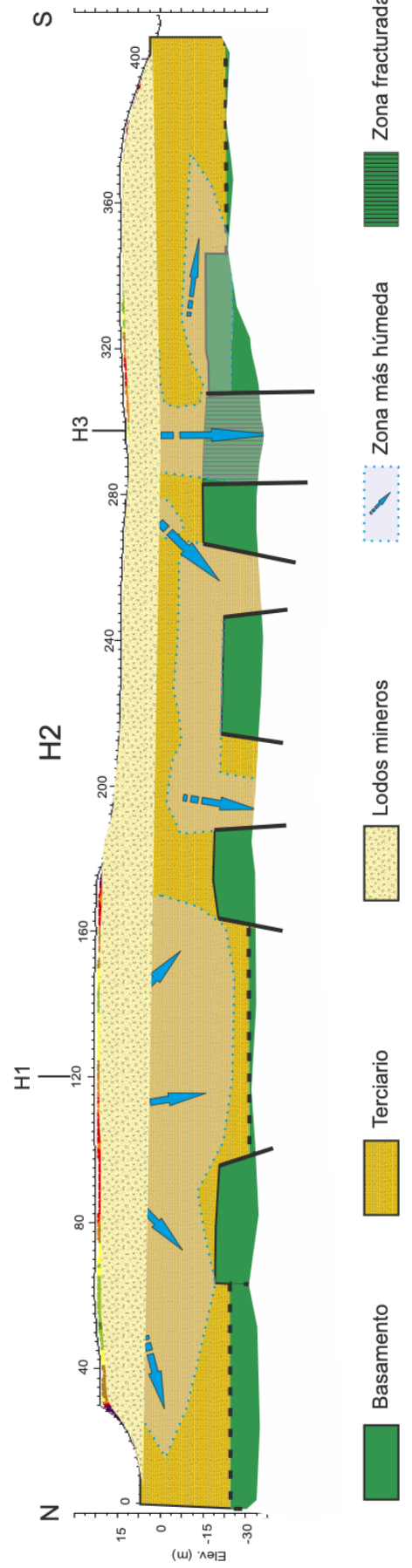
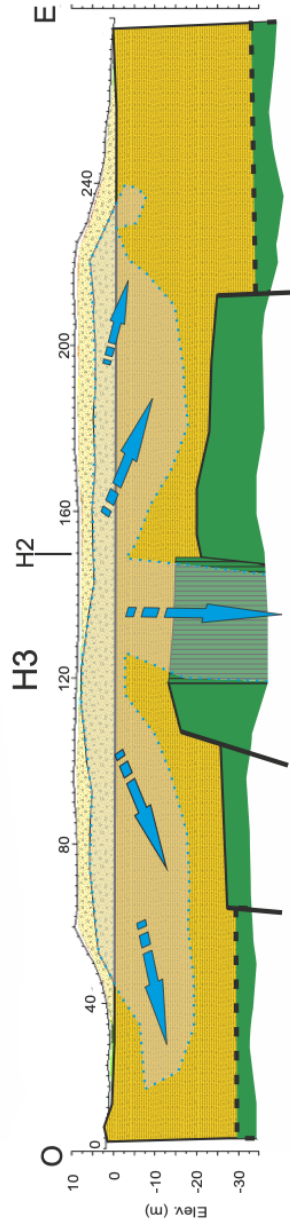
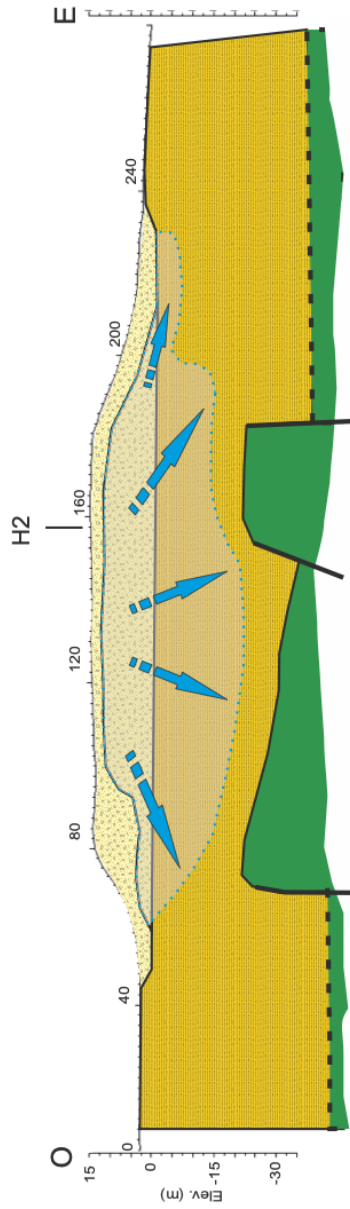
## **6.2. Balsas de lodos**

Gracias a la tomografía eléctrica se ha confirmado el hecho de que las balsas no están impermeabilizadas y existe un flujo de agua infiltrada desde la superficie hacia el interior. Los valores de resistividad eléctrica de los perfiles de la campaña de septiembre están en concordancia con los datos meteorológicos. Los materiales más profundos (materiales Terciarios y metamórficos) tienen los valores altos, porque no hubo precipitaciones en verano y estaban completamente secos. Al coincidir los primeros días de la campaña con el comienzo de las precipitaciones, se observa en los perfiles como el agua empezó a infiltrarse, bajando gradualmente la resistividad de los lodos. En esta época, el basamento solo tiene agua a favor de las zonas muy fracturadas. Las fracturas se aprecian como zonas verticales estrechas de baja resistividad, indicando que por ellas circula agua hacia zonas más profundas. Hubo precipitación continuada durante los meses previos a la campaña de mayo. Es por ello que en los perfiles de primavera los valores de resistividad, en general, son menores. Se observa que el agua llegó hasta los materiales Terciarios y metamórficos, disminuyendo la resistividad del basamento alrededor de la posición de la zona fracturada. Se ha disminuido el contraste de resistividad que se observa respecto a la campaña de septiembre e incluso algunas de las zonas fracturadas de baja resistividad se desdibujan (como en el perfil H3).

Adicionalmente, se han realizado interpretaciones de los perfiles geofísicos de ambas campañas (Figura 29 y Figura 30), a partir de las cuales es notoria la existencia del flujo de agua no solo hasta el metamórfico, sino que también desde el metamórfico hacia zonas más profundas a partir de zonas verticales fracturadas de mayor permeabilidad. En los materiales terciarios el agua fluye lateralmente y en profundidad sin que existan zonas de flujo preferente. Por tanto, las sustancias químicas disueltas en el agua que circula por las balsas acaban en los acuíferos más profundos y en las aguas superficiales alimentadas por los flujos de agua subterránea.

Septiembre 2020

H1



- Basamento
- Terciario
- Lodos mineros
- Zona más húmeda
- Zona fracturada

Figura 29: Perfiles de tomografía eléctrica interpretados (septiembre de 2020).

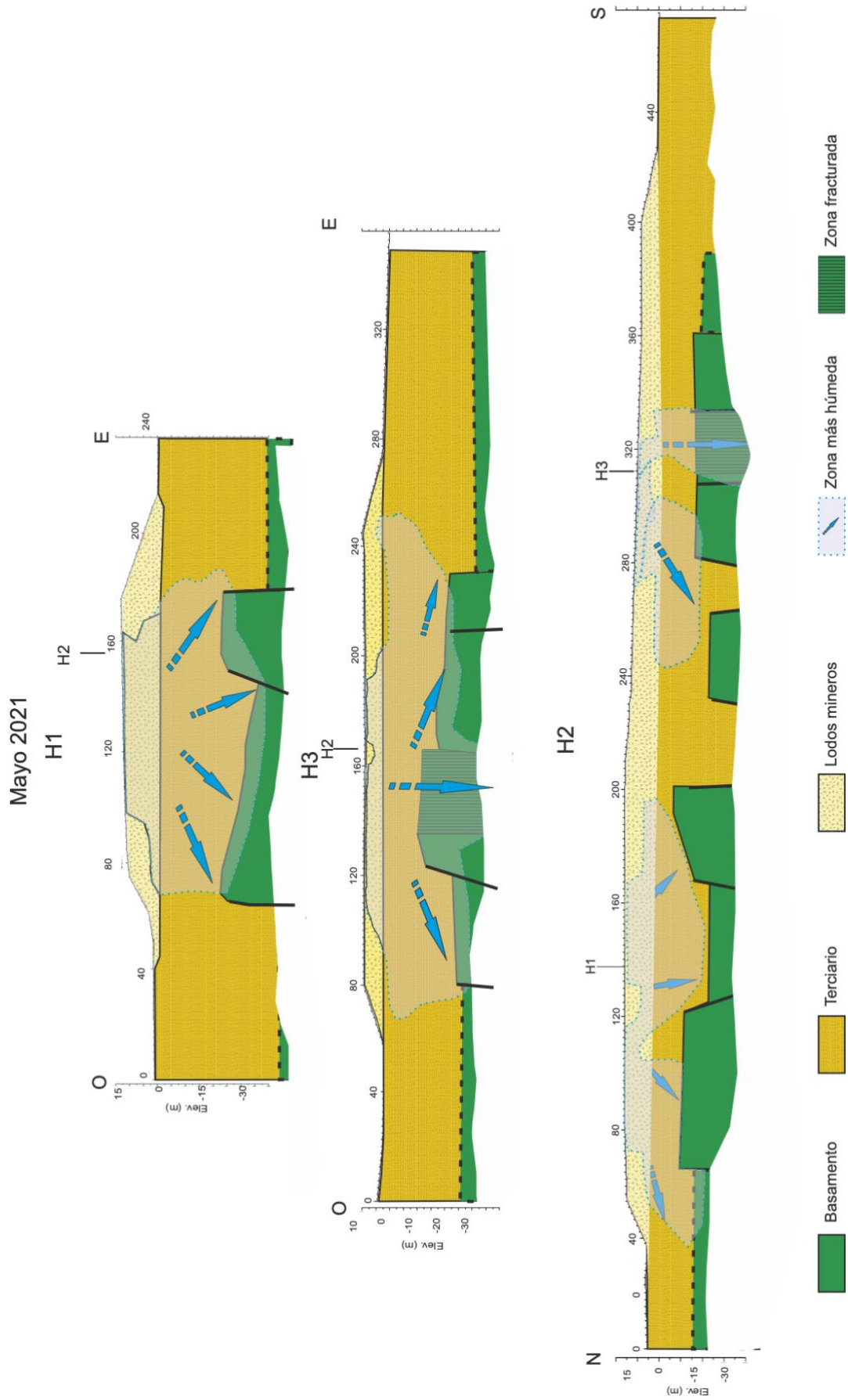


Figura 30: Perfiles de tomografía eléctrica interpretados (primavera de 2021).

## **7. CONCLUSIONES**

Tanto la caracterización hidroquímica de los pozos mineros del distrito como la evaluación de los residuos mineros, con las técnicas someras de prospección geofísica, son cruciales para evaluar la necesidad de una posterior restauración física y ecológica de las áreas afectadas.

La composición química de las aguas concuerda con la mineralización de la zona y varía estacionalmente.

Respecto a los análisis químicos, las aguas presentan un rango de pH desde ligeramente ácido hasta ligeramente básico, generalmente tienen baja conductividad eléctrica y baja concentración total de sólidos disueltos, a excepción del pozo principal de la mina Santa Teresa. Las muestras tienen un considerable contenido en Fe, Mn, Ba, Zn y As. De acuerdo con la normativa holandesa, la concentración del As supera el nivel de intervención en varios pozos.

Los iones predominantes son bicarbonato y calcio en todos los puntos muestreados a excepción de la galería (GAL), Santa Teresa y el pozo 131. Los dos primeros tienen contenidos elevados en anión sulfato. Mg y Na son los cationes principales en los pozos de Santa Teresa y 131.

La tomografía eléctrica es una técnica idónea para el estudio de flujos potencialmente contaminantes dentro del subsuelo. Las balsas de lodos no están impermeabilizadas y se ha detectado infiltración y flujo de agua hacia el interior de la balsa, y de ésta hacia los materiales infrayacentes. El problema se puede incrementar por la fracturación del basamento metamórfico. Los elementos químicos potencialmente contaminantes disueltos en el agua, infiltrada a través de las fracturas, pueden acabar en las aguas superficiales y en los acuíferos de la zona alimentadas por la recarga natural de las primeras.

## 8. BIBLIOGRAFÍA

AEMET, Agencia Estatal de Meteorología aemet.es Consulta 23.05.2022

Aracil Ávila, Enrique; Maruri Brouard U.; Vallés Iriso, J.; Martínez Pagán, P. y Porres Benito, J. A. (2003): *Evaluación de problemas medioambientales mediante tomografía eléctrica*. Ingeopres: Actualidad técnica de ingeniería civil, minería, geología y medio ambiente. 122: 34-39.

Belén, A. y De Pablo, M (2016). *Calidad escénica de los paisajes de Hiendelaencina (Guadalajara, España)*. De Re Metallica (Madrid): Revista de La Sociedad Española Para La Defensa Del Patrimonio Geológico y Minero 43–53.

Calvo, M. y Sevillano, E. (1992). *Famous Mineral Localities: Hiendelaencina, Spain*. Mineralogical Record, 23, 241-249.

Concha, A., Oyarzun, R., Lunar, R., Sierra, J., Doblas, M., Lillo, J. (1992). *The Hiendelaencina epithermal silver-base metal district, Central Spain: Tectonic and mineralizing processes*. Mineralium Deposita, 27, 83–89.

Cuesta, E., Yuste, C., García, G. (1995). *Hiendelaencina, el Filón Rico*. Bocamina, Revista de Minerales y Yacimientos de España, G.M.M.; Vol. 1, 4-28.

Daily, W., Ramirez, A., Binley, A., Labrecque, D. (2004). *Electrical resistance tomography*. Leading Edge (Tulsa, OK), 23(5), 438–442.

De Pablo, M., de Pablo, J., Paniago, M. (2013). *Proyecto De Recuperación Del Entorno De La Mina De Plata San Carlos (Hiendelaencina, Guadalajara)*. De Re Metallica (Madrid): Revista de La Sociedad Española Para La Defensa Del Patrimonio Geológico y Minero, 53-64

De Vos, W. y Viaenne, W. (1981). *Geochemical study of stream sediments in the argentiferous area of Hiendelaencina (Spain)*. Boletín Geológico y Minero, 92, 285-296



Everett, M. E. (2013). *Near-Surface Applied Geophysics*. Cambridge University Press, 442 p.

Ficklin, W.H., Plumlee, G.S., Smith, K.S., McHugh, J.B. (1992). *Geochemical classification of mine drainages and natural drainages in mineralized areas, in Kharaka, Y.K., and Maest, A.S., eds., Water-rock interaction, vol. 1. Seventh International Symposium on Water-Rock Interaction: A.A. Balkema, Rotterdam, p. 381–384.*

Köppen, W. (1931). *Grundriss der Klimakunde*. De Grutier, Berlín, 388 pp.

García García, C. (2004). *Environmental impact and risk of a mine and metallurgical waste in Sierra Minera, Cartagena-La Unión (Murcia, Spain)*. Tesis Doctoral, Universidad Politécnica de Cartagena.

Geoportal MAPAMA, Ministerio de Agricultura y Pesca, Alimentación y Medio Ambiente <https://sig.mapama.gob.es/geoportal/> Consulta 23.05.2022

Gismera Angona, A. (2008). *Hiendelaencina y sus minas de plata*. AACHE Ediciones, Guadalajara. ISBN 9788496885394, 432 p.

Gómez-Ortiz, D., Martín-Velázquez, S., Martín-Crespo, T., De Ignacio-San José, C., Lillo-Ramos, J. (2010). *Application of electrical resistivity tomography to the environmental characterization of abandoned massive sulphide mine ponds (Iberian Pyrite Belt, SW Spain)*. *Near. Surf. Geophys.* 2010, 8, 65–74.

González, O. (2011). *Impacto ambiental de las áreas de minería metálica: Aplicación de metodologías analíticas no destructivas al análisis geoquímico*. Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Barcelona, 1–388.

IGME, Instituto Geológico y Minero de España (1972). *Informe sobre trabajos de investigación minera y sus resultados en los filones de la zona de Hiendelaencina (Guadalajara)*. Madrid, IGME.

IGME, Instituto Geológico y Minero de España (1999a). Información sobre la balsa 0460-3-0001 <http://info.igme.es/balsas/InfoBalsa.aspx?id=0460-3-0001>

IGME, Instituto Geológico y Minero de España (1999b). Información sobre la balsa 0460-3-0002 <http://info.igme.es/balsas/InfoBalsa.aspx?id=0460-3-0002>

Lewis, A. E. (2010). *Hydrometallurgy Review of metal sulphide precipitation*. Hydrometallurgy, 104(2), 222–234.

López Gómez, A. (1969). *El distrito minero de Hiendelaencina (Guadalajara)*. Cuadernos de Geografía, 6, 211-250

Martín-Crespo, T., Gómez-Ortiz, D., Martín-Velázquez, S., Martínez-Pagán, P., de Ignacio-San José, C., Lillo, J., Faz, A. (2018). *Geoenvironmental characterization of unstable abandoned mine tailings combining geophysical and geochemical methods (Cartagena–La Union)*. Eng. Geol. 2018, 232, 135–146.

Martínez-Frías, J. (1992). *The Hiendelaencina mining district (Guadalajara, Spain)*. Mineralium Deposita, 27(3), 206–212.

Molina, J.A., Oyarzun, R., Esbrí, J.M e Higuera, P. (2006). *Mercury accumulation in soils and plants in the Almadén mining district, Spain: one of the most contaminated sites on earth*. Environmental Geochemical Health (28): 487-498

Navidad, M. (1975). *Caracterización petrológica de los gneises glandulares del macizo de Hiendelaencina (Guadarrama oriental)*. Estudios Geológicos, 31, 343-350.

Esdat (2009). Soil Remediation Circular. <https://www.esdat.net/Environmental%20Standards/Dutch/ENGELSE%20versie%20circulaire%20Bodemsanering%202009.pdf>

Opendata Agencia Estatal de Meteorología [opendata.aemet.es](http://opendata.aemet.es) Consulta 23.05.2022

Piper, A.M. (1944). *A graphic procedure in the geochemical interpretation of water-analyses*. EOS Transactions American Geophysical Union, 25(6), 914–928.

Portero, J.M., Pérez González, A., Díaz Molina, M., Gallardo, M.J., González Lodeiro, F., Aguilar, M.J. y Leal, C. (1982). Mapa Geológico Nacional Serie MAGNA escala 1:50.000. Hoja 460 (Hiendelaencina). IGME, Madrid. (Edición 1990)

Pryimak, V. (2021). *Caracterización geoquímica de la balsa de lodos de la mina de Hiendelaencina (Guadalajara)*. Trabajo Final de Grado, Universidad Rey Juan Carlos.

Regidor Ipiña, D., Coig-O'Donnell Magro, E. de, Narro Sánchez, C. E., Morín de Pablos, J., & Fernández Calvo, C. (2010). *El plan de musealización de Hiendelaencina (Guadalajara)*. De Re Metallica (Madrid): Revista de La Sociedad Española Para La Defensa Del Patrimonio Geológico y Minero, 14, 81–90.

Reynolds, J.M. (2001). *An Introduction to Applied and Environmental Geophysics*. Wiley Editorial. Inglaterra. 710 pp.

Rodríguez, R.L. (2002). *Estudio experimental de flujo y transporte de cromo, níquel y manganeso en residuos de la zona minera de Moa (Cuba): Influencia del comportamiento hidromecánico*. Tesis Doctoral, Universidad Politécnica de Cataluña. 459 pp.

Rodríguez, L., Ruiz, E., Alonso-Azacaráte, J y Rincón, J. (2008). *Heavy Metal Distribution and Chemical Speciation in Tailings and Soils around a Pb–Zn Mine in Spain*. Elsevier. Journal of Environmental Management 90: 1- 11.

Smith, K. S. (2007). *Strategies to predict metal mobility in surficial mining environments*. GSA Reviews in Engineering Geology, 17(03), 25–45.

Telford, W. M., Geldart, L. P. y Sheriff, R. E. (1990). *Applied Geophysics*. Cambridge. United States of America. 877 pp.

**ANEXO**

1) Diagramas de Piper

Campaña de otoño 2020

**DIAGRAMA DE PIPER**

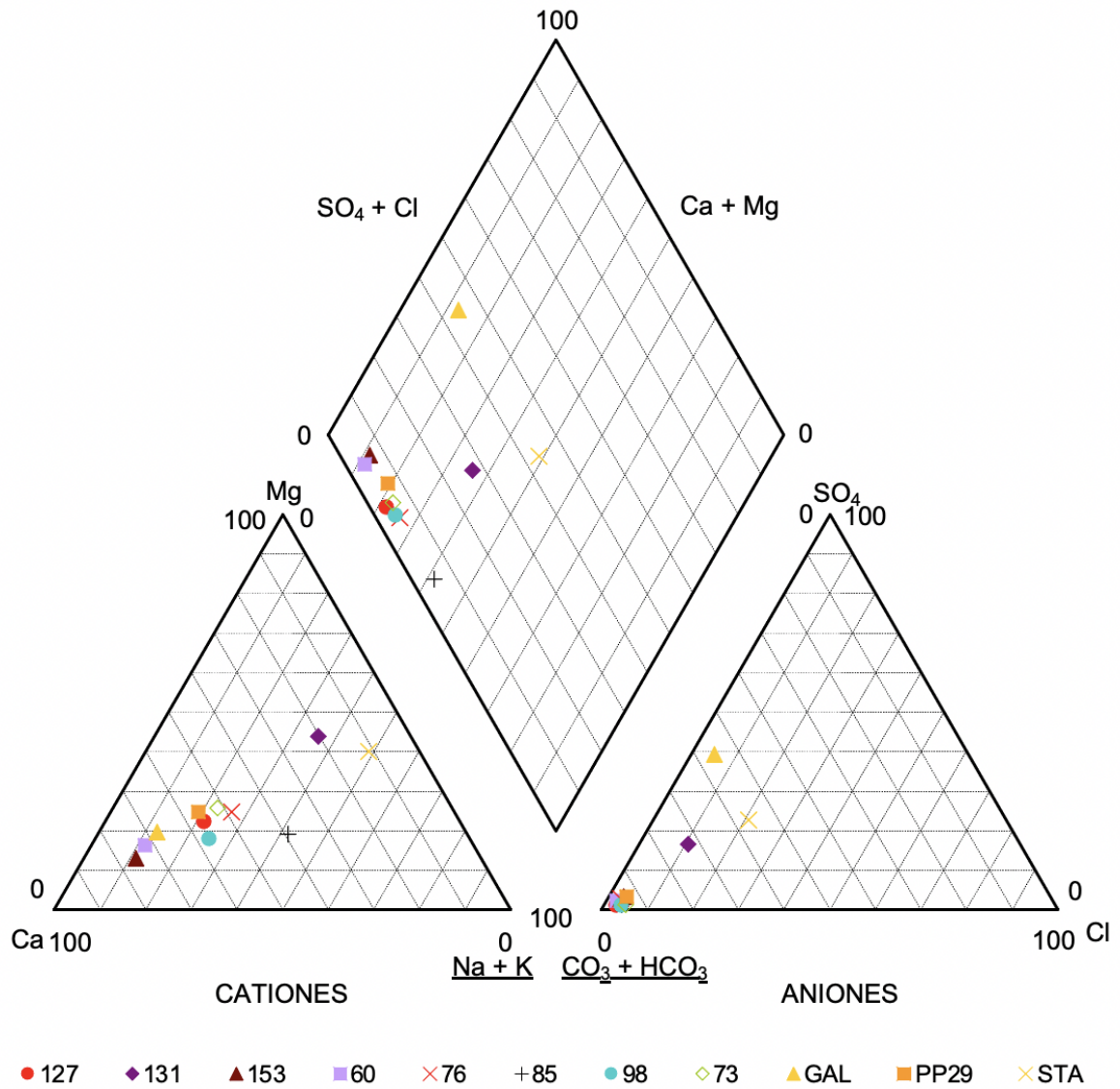


Figura 31: Diagrama de Piper (otoño de 2020).

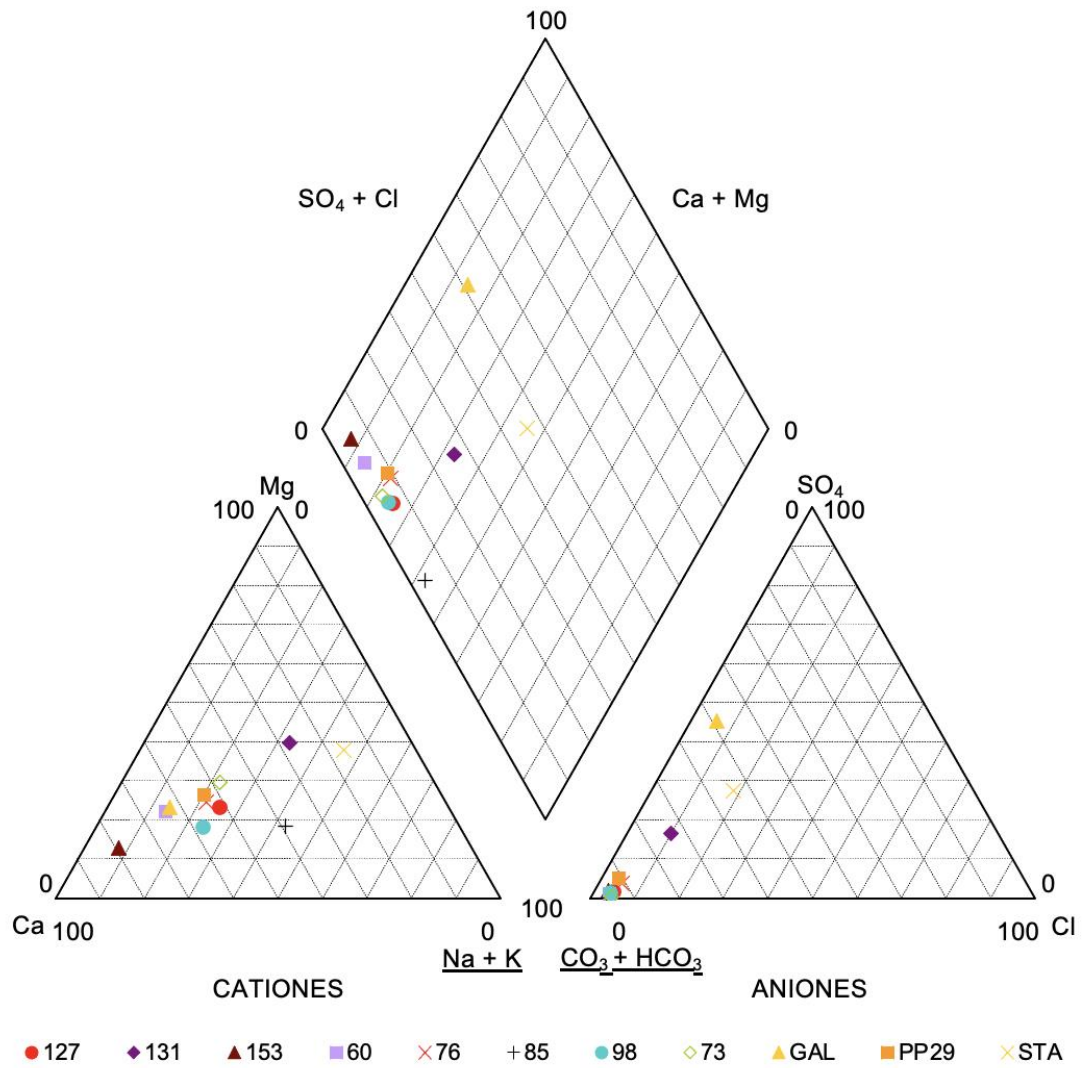


Figura 32: Diagrama de Piper (primavera de 2021).