

**“CARACTERIZACIÓN GEOQUÍMICA Y COMPORTAMIENTO AMBIENTAL DE BALSAS DE LODOS MINEROS EN DIFERENTES AMBIENTES”.**

**INFORME FINAL**

**DOCUMENTO Nº II. PRIMEROS TRABAJOS REALIZADOS PARA EL PROYECTO CARACTERIZACIÓN GEOQUÍMICA Y COMPORTAMIENTO AMBIENTAL DE BALSAS DE LODOS MINEROS EN DIFERENTES AMBIENTES. APOYO A LA DEFINICIÓN DE METODOLOGÍAS Y SELECCIÓN DE ZONAS DE TRABAJO.**



## INDICE DEL DOCUMENTO Nº II

<b><u>1. INTRODUCCIÓN, OBJETIVOS Y PROPÓSITO DEL PRESENTE INFORME.</u></b>	<b>1</b>
1.1. INTRODUCCIÓN	
1.2. OBJETIVOS DEL PROYECTO	1
1.3. PROPÓSITO DEL PRESENTE INFORME	2
<b><u>2. PRIMEROS TRABAJOS.</u></b>	<b>4</b>
2. 1. TRABAJOS PRELIMINARES REALIZADOS PARA LA SELECCIÓN DE BALSAS Y DELIMITACIÓN DE LA ZONA DE ESTUDIO	4
2. 2. RECOPIACIÓN Y ANÁLISIS DE INFORMACIÓN EXISTENTE	5
<b><u>3. LOCALIZACIÓN Y DESCRIPCIÓN DE LAS BALSAS SELECCIONADAS Y SU ENTORNO</u></b>	<b>16</b>
3.1. MINA MARÍA LUISA	16
3. 2. LA TORERERA	23
<b><u>4. OBTENCIÓN DE LAS MUESTRAS</u></b>	<b>30</b>
<b><u>5. DESCRIPCIÓN DE LAS MUESTRAS</u></b>	<b>31</b>
<b><u>6. ENSAYOS DE LABORATORIO</u></b>	<b>33</b>
6.1. CARACTERIZACIÓN FÍSICA	33
6.2. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA	34
6.3. CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA	39



<b><u>7. RESULTADOS</u></b>	<b>40</b>
<b>7.1. CARACTERIZACIÓN FÍSICA</b>	<b>40</b>
<b>7.2. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA</b>	<b>44</b>
<b>7.3. CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA</b>	<b>49</b>
<b><u>8. CONCLUSIONES</u></b>	<b>49</b>
<b>ANEXO I. RESULTADOS DE LOS ANÁLISIS DE LABORATORIO</b>	<b>52</b>
<b>ANEXO II. CURVAS GRANULOMÉTRICAS</b>	<b>69</b>





## **1. INTRODUCCIÓN, OBJETIVOS Y PROPÓSITO DEL PRESENTE INFORME.**

### **1.1. INTRODUCCIÓN**

El Instituto Geológico y Minero de España (IGME) ha realizando el proyecto **CARACTERIZACIÓN GEOQUÍMICA Y COMPORTAMIENTO AMBIENTAL DE BALSAS DE LODOS MINEROS EN DIFERENTES AMBIENTES**, centrado inicialmente en el estudio de depósitos de lodos de flotación ligados a minería metálica en la provincia de Huelva. Este informe se redacta para describir los aspectos más destacados de los trabajos realizados hasta el mes de julio de 2006.

### **1.2. OBJETIVOS DEL PROYECTO**

El objetivo general del proyecto es poner a prueba y validar una metodología que ha sido empleada en otros ambientes para el estudio de los residuos mineros con carácter pirítico depositados en forma de lodo en balsas o presas españolas, buscando obtener un conocimiento de los procesos de oxidación, formación de acidez y minerales secundarios en diferentes sub-ambientes climáticos dentro del clima Mediterráneo, y analizar las implicaciones ambientales que pudieran derivarse de la ocurrencia de estos procesos sobre el entorno de las balsas estudiadas. Se asume que este propósito puede ser alcanzado partiendo de una caracterización múltiple de los lodos piríticos depositados en balsas o presas de residuos inactivas, mediante la realización, hasta donde sea posible, de una serie de ensayos analíticos sobre muestras tomadas en balsas de lodos, aunando métodos físicos, químicos y mineralógicos.

Secundariamente, se puede considerar también objetivo del proyecto: el análisis de la posibilidad de aprovechamiento de minerales que se pudiera derivar del enriquecimiento secundario debido a solubilización, migración y acumulación en capas superficiales o subsuperficiales. Se ha señalado que en climas muy secos puede darse un enriquecimiento en superficie de sales solubles y que en climas más húmedos se han dado enriquecimientos secundarios a cierta profundidad, lo que puede dar lugar a



posibles aprovechamientos económicos de metales. En tanto no se compruebe el tipo de minerales presentes y su situación, no es posible evaluar dicha posibilidad de aprovechamiento, aunque es posible hacerlo de forma sencilla en cuanto se disponga de resultados analíticos. Así pues, la evaluación de la posibilidad de aprovechamiento de minerales dependerá del tipo de resultados obtenidos, entre los que estarían las concentraciones de elementos y la mineralogía como condiciones de base, a las que habría que sumar otras condiciones —por el momento, imponderables— relacionadas con los aspectos de gestión y propiedad de los residuos, economía del proceso de arranque y transporte a planta de empresa minera, diseño de las operaciones y plan de trabajo, control de los efectos ambientales, etc.

### **1.3. PROPÓSITO DEL PRESENTE INFORME**

A lo largo del periodo de tiempo transcurrido desde el inicio del proyecto (octubre de 2005), se ha trabajado fundamentalmente en la puesta a punto de los métodos analíticos apropiados para este tipo de muestras. Para ello se ha trabajado con muestras representativas de suelos mineros, escombreras de minas y lodos piríticos, en las que se ha tratado de conseguir el protocolo analítico más adecuado a las características de estas muestras, tomando como base un método de extracción secuencial en siete fracciones propuesto por Dold y Fontboté en 2001. Se han estudiado las condiciones experimentales más idóneas de la determinación instrumental de los elementos en los extractos obtenidos por extracción secuencial. Esta tarea se realizó en colaboración con el personal responsable del Servicio de Espectrometría de ICP-MS del SIDI de la Universidad Autónoma de Madrid.

En paralelo a dichos trabajos, se planteó la necesidad de elaborar un programa metodológico para la específica caracterización de minerales presentes en ambientes de alteración natural sobre residuos ricos en sulfuros. El IGME, a través de la Dirección de Recursos Minerales y Geoambiente, consideró conveniente solicitar asistencia técnica a AITEMIN para la realización de los trabajos necesarios para alcanzar dicho objetivo, mediante el contrato denominado **ELABORACIÓN DE UN**



## **PROGRAMA METODOLÓGICO PARA LA IDENTIFICACIÓN DE ESPECIES MINERALES GENERADAS POR ALTERACIÓN EN DEPÓSITOS DE LODOS MINEROS.**

Como resultado de los trabajos realizados por la empresa AITEMIN, fueron entregados dos informes. El primero de ellos (abril de 2006) recoge una revisión del “estado del arte”, a nivel global, en materia de **caracterización de lodos mineros presentes en balsas o depósitos abandonados**, así como una revisión de literatura sobre métodos analíticos, incluyendo una extensa lista de bibliografía. El segundo (mayo de 2006) recoge la propuesta de **PROGRAMA METODOLÓGICO PARA LA IDENTIFICACIÓN DE ESPECIES MINERALES GENERADAS POR ALTERACIÓN EN DEPÓSITOS DE LODOS MINEROS**, como resultado de los trabajos de búsqueda e investigación. Ambos informes se reproducen en el DOCUMENTO III del presente informe.

A finales del año 2005 se tomaron las primeras muestras en balsas (once en total), junto con descripciones y medidas realizadas en campo, disponiendo ya de los primeros resultados de las baterías de análisis sobre muestras de tomadas en balsas mineras. Con ellos se obtiene una primera idea del funcionamiento de los diferentes laboratorios implicados (laboratorios del IGME y de la Universidad Autónoma de Madrid), así como una mejor validación y ajuste de los métodos analíticos de cara a la realización del grueso de trabajos de campo y laboratorio, inicialmente prevista para los años 2006 y 2007.

Se ha trabajado también en la caracterización ambiental del entorno de las zonas de trabajo, reuniendo abundante información entre la que destacan datos meteorológicos, geológicos y ambientales.

El presente informe pretende describir todos los trabajos realizados hasta la fecha, y aportar una serie de primeros resultados y conclusiones obtenidas en relación, sobre



todo, con la adecuación de las metodologías seguidas a los objetivos marcados y con el funcionamiento de los protocolos de campo y laboratorio.

## **2. PRIMEROS TRABAJOS.**

### **2. 1. TRABAJOS PRELIMINARES REALIZADOS PARA LA SELECCIÓN DE BALSAS Y DELIMITACIÓN DE LA ZONA DE ESTUDIO**

Después de revisar la “Actualización y ampliación del inventario nacional de depósitos de lodos en procesos de tratamiento de industrias extractivas” (1999-2001) —en adelante: inventario nacional—, y de una primera semana de campo, en la que se realizaron diversos recorridos por las provincias de Huelva y Sevilla, quedaron seleccionadas inicialmente seis balsas. Se buscaron balsas o presas de residuos cuya ficha del inventario incorporara los términos pirita o metales de base como descriptores de la mena en la correspondiente casilla. Además, fueron tenidos en cuenta aspectos como el tamaño, la antigüedad del abandono y la accesibilidad.

Mediante dos salidas de reconocimiento posteriores, destacando la realizada en el mes de julio de 2005, en la que estuvieron presentes los doctores Victoria Cala Rivero (Universidad Autónoma de Madrid) y Bernhard Dold (Université de Lausanne), se decidió iniciar los muestreos en dos balsas sitas en Mina María Luisa (La Nava) y La Torerera (Calañas), ambas en la provincia de Huelva. Dicha selección se realizó pensando en abarcar la máxima variabilidad geológico-minera y climática, de modo que pudiera comprobarse la respuesta de los métodos de campo y laboratorio ante las posibles situaciones presentes, y sin olvidar que el objetivo primordial es el estudio de balsas o presas de lodos de flotación, pequeñas o medianas, procedentes de la minería de sulfuros metálicos y abandonadas un buen número de años atrás, sin haber sido recubiertas con otros materiales o fuertemente remodeladas. La situación de una de ellas en el norte de la provincia (Sierra de Aracena y Zona Ossa-Morena) y de la otra al sur de la Comarca del Andévalo (Zona Sudportuguesa), permiten acotar un amplio territorio





minero en el que, según se constató, existían suficientes posibilidades para completar el estudio.

## **2. 2. RECOPIACIÓN Y ANÁLISIS DE INFORMACIÓN EXISTENTE**

En paralelo a los primeros reconocimientos de campo, durante los primeros meses de trabajo se dedicaron importantes esfuerzos para adquirir información. Se revisaron, entre otros, los fondos documentales del IGME y una importante cantidad de números del Boletín Geológico y Minero. Igualmente, se adquirió material cartográfico relacionado con el medio geológico y natural y con la explotación minera. A continuación se relacionan los trabajos consultados que pueden considerarse fundamentales para emprender una primera aproximación a los problemas planteados por el proyecto:

### ***DOCUMENTACIÓN ESPECÍFICA CONSULTADA PROCEDENTE DE LOS FONDOS DOCUMENTALES Y PUBLICACIONES DEL IGME:***

- Consejo de la Minería. 1916. *Memoria sobre el aprovechamiento de los yacimientos de pirita ferro-cobrizada de la provincia de Huelva*. Madrid.
- Crespo-Blanc, A.1987. El Macizo de Aracena (Macizo Ibérico Meridional): propuesta de división sobre la base de nuevos datos estructurales y petrográficos. *Bol. Geol. Min.* 98(4): 507-515.
- Crespo-Blanc, A.1990. Geología de la Zona Sudportuguesa en la región de Aracena (Macizo Ibérico Meridional). Discusión y cuestiones abiertas. *Bol. Geol. Min.* 101(5): 669-677.
- IGME. 1980. *Exploración minera de las áreas de Jabacas y Mina Maria Luisa (Huelva)*. Inédito. Servicio de Documentación del IGME, inf. N° 10.634.
- IGME. 1982. *Síntesis Geológica de la Faja Pirítica del SO de España*. Colección Memorias, nº 98. IGME-Ministerio de Industria y Energía. Madrid. 106 pp, 1 mapa.



- IGME. 2001. Actualización y ampliación del inventario nacional de depósitos de lodos en procesos de tratamiento de industrias extractivas. CD-ROMS provinciales Sevilla y Huelva. Inédito. Servicio de Documentación del IGME.
- ITGE. 1989. *Memoria del Mapa Metalogénico de España, E 1:200.000*, hoja nº 75 (Sevilla). MINER. Madrid.
- Quesada, C. y O. Apalategui. 1987. *Libro guía de la excursión: Transversal geológica "Zona Ossa-Morena". Aracena-Zafra*. IGME. Madrid. Inédito. 90p.
- Vázquez Guzmán, F. 1972. Génesis de la Mina Luisa. La Nava (Huelva). Una mineralización zonada. *Bol. Geol. Min.* 83(4): 377-386.
- Vázquez, F., R. Arteaga y J. Schemerhorn. 1986. Depósitos minerales del suroeste de la Península Ibérica. Excursión nº 82<sup>a</sup>. En: 26 Congreso Geológico Internacional en sus excursiones por España. Publicaciones especiales del Boletín Geológico y Minero. Reimpresión de los fascículos I y II del Tomo XCI de 1980. IGME, Madrid. pp. 293-342.

Igualmente se hizo provisión de las siguientes cartografías publicadas:

- Hojas MAGNA (E 1:50.000) correspondientes a Aracena (917) (IGME, 1984), Nerva (938) (IGME, 1982) y Calañas (959) (IGME, 1982).

### ***INFORMACIÓN GENERAL SOBRE MEDIO NATURAL, GEOLOGÍA Y MINERÍA***

- Arroyo, J. 1988. *Análisis fitogeográfico de la cuenca del Andévalo (Huelva)*. I Congreso Nacional de la Cuenca Minera de Río Tinto, Río Tinto (Huelva), octubre de 1988, pp. 313-328.
- Baños, C. y M. Ayerbe. 1988. *Restauración de suelos en la cuenca minera de Riotinto. Integración de excavaciones, taludes y escombreras en el paisaje*. I Congreso Nacional de la Cuenca Minera de Riotinto. Riotinto (Huelva), octubre de 1988. pp. 329-346.
- Carvalho D., F. J. A. S. Barriga and J. Munhá. 1999. Bimodal siliciclastic systems-The Case of The Iberian Pyrite Belt. In: T. Barrie and M Hannington (eds.). *Volcanic-Associated Massive Sulfide Deposits: Processes and Examples in Modern and Ancient Settings*. Reviews in Economic Geology vol. 8, chap. 16, pp. 375-408.



- Fajardo de la Fuente, A y A. Tarín Alcalá-Zamora. 2004. *Sierra de Aracena y Picos de Aroche. Recorrido Natural y Cultural*. Sevilla. 359 p.
- Junta de Andalucía. 2004. Estudio de Elementos Traza en Suelos de Andalucía. Serie Informes, Estudios, Trabajos y Dictámenes. Consejería de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía. 165 p.
- MAPA. 1989. *Caracterización agroclimática de la provincia de Huelva*. Dirección General de la Producción Agraria. MAPA. Madrid.
- Pérez Blanco, A. 1994. *Plan de Restauración en una presa de residuos*. En: I Jornadas Sobre Minería y Medio Ambiente. Marzo de 1994, Sevilla. Separata, 28 p.
- Pinedo Vara, I. 1963. *Piritas de Huelva. Su historia, minería y aprovechamiento*. Ed. Summa. Madrid. 1003 p.
- Ramos Calzado, P. 2003. *Análisis de las precipitaciones en Andalucía Occidental a escala comarcal*. Ministerio de Medio Ambiente, Dirección General del Instituto Nacional de Meteorología. Monografías del Instituto Nacional de Meteorología. 150 p.
- Rivas Martínez, S. 1987. "Mapa de series de vegetación de España". Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación. ICONA.
- Strauss, G. K., J. Madel, and F. F. Alonso. 1977. Exploration practice for strata-bound volcanogenic sulphide deposits in the Spanish-Portuguese pyrite belt. In: D. D. Klemm and H. J. Scheinder (eds.). *Time- and strata-bound ore deposits*. Springer Verlag, Berlin. pp. 55-93.
- Tornos, F., Locutura, J., Martins, L. (eds.) (1999): *The Iberian Pyrite Belt*. Joint SGA-IAGOD International Meeting. *Field trip B4*. ITGE-IGM, 49 pp.
- Tornos, F., C. M. C. Inverno, C. Casquet, A. Mateus, G. Ortiz and V. Oliveira. 2004. The metallogenic evolution of the Ossa-Morena Zone. *Journal of Iberian Geology*, 30: 143-181.

### **TRABAJOS ESPECÍFICAMENTE DEDICADOS A LA INVESTIGACIÓN DE LA GEOQUÍMICA Y MINERALOGÍA DE AMBIENTES MINEROS**

- Al, T. A., Blowes, D. W., and Jambor J. L. 1994. A geochemical study of the main tailings impoundments at the Falconbridge Limited, Kidd Creek Division metallurgical Site, Timms, Ontario. In: Jambor, J.L, and Blowes, D.W., (eds.). *Environmental geochemistry of sulfide mine-wastes: Mineralogical Association*



of Canada, Short Course Handbook, vol. 22, p. 271-292.

- Bigham, J. M., Schwertmann, U., Carlson, L., and Murad, E. 1990. A poorly crystallized oxyhydroxysulfate of iron formed by bacterial oxidation of Fe(II) in acid mine waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54: 2743– 2758.
- Bigham, J. M., Carlson, L., and Murad, E. 1994. Schwertmannite, a new iron oxyhydroxy-sulphate from Pyhäsalmi, Finland, and other localities. *Mineralogical Magazine*, 58: 641– 648.
- Bigham, J. M., Schwertmann, U., Traina, S. J., Winland, R.L., and Wolf, M. 1996. Schwertmannite and the chemical modeling of iron in acid sulfate waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60 (2): 185–195.
- Blowes, D. W., J. A. Cherry, E. J. Reardon and J. L. Jambor. 1991. The formation and potential importance of cemented layers in inactive sulfide mine tailings. *Geochimica et Cosmochimica. Acta*, 55: 965-978.
- CANMET (1991), Acid Rock Drainage Prediction Manual, MEND Project 1.16.1b, Canada Center for Mineral and Energy Technology, Ottawa, Ontario, Canada.
- Cerato, A. B. 2003. *Mineralogical study of Davis Mine, Rowe, Massachusetts, using X-ray diffraction techniques*. Independent Study, Department of Geosciences, University of Massachusetts. Amherst, MA. 64 p.
- Chao, T. T. 1984. Use of partial dissolution techniques in geochemical exploration. *Journal of Geochemical Exploration*, 20: 101–135.
- Dold, B. 1999. Mineralogical and geochemical changes of copper flotation tailings in relation to their climatic settings and original composition— implications for acid mine drainage and element mobility. Ph. D. Thesis, *Terre et Environement*, vol. 18. 230 pp., Geneve.
- Dold, B. 2003a. Dissolution kinetics of schwertmannite and ferrihydrite in oxidized mine samples and their detection by differential X-ray diffraction (DXRD). *Applied Geochemistry*, 18: 1531-1540.
- Dold, B. 2003b. Speciation of the most soluble phases in a sequential extraction procedure adapted for geochemical studies of copper sulfide mine waste. *Journal of Geochemical Exploration*, 80: 55-68.
- Dold, B. 2003c. Aguas ácidas: Formación, predicción, control y prevención. *Minería*, 310: 29-37.



- Dold, B. and Fontboté, L. 2001. Element cycling and secondary mineralogy in porphyry copper tailings as a function of climate, primary mineralogy and mineral processing. Special Issue: geochemical studies of mining and the environment. *Journal of Geochemical Exploration*, 74: (1–3), 3– 55.
- Dold, B. and Fontboté, L. 2002. A mineralogical and geochemical study of element mobility in sulfide mine tailings of the Feoxide Cu–Au deposits from the Punta del Cobre district, northern Chile. *Chemical Geology* 189: 135–163.
- Hammarstrom, J. M., and Smith, K. S. 2002. *Geochemical and mineralogic characterization of solids and their effects on waters in metal-mining environments*. U.S. Geological Survey Open-File Report 02-195, p. 8-54.
- Nordstrom, D. K. and C. N. Alpers. 1997. Geochemistry of acid mine waters. In: G. Plumlee and M. Logson (eds.) *Environmental Geochemistry of Mineral Deposits*. Reviews in Economic Geology, vol. 7A, chapter 6. Society of Economic Geologists. 27 p.
- Lapakko, K. 2002. *Metal Mine Rock and Waste Characterization Tools: An Overview*. International Institute for Environment and Development. Mining, Minerals, and Sustainable Development Project, No. 67. IIED-WBCSD. 29 p.
- Lawrence, R. W. and M. Sheske. 1997. A method to calculate the neutralization potential of mining wastes. *Environmental Geology*, v. 32, pp. 100-106.
- Murad, E. and P. Rojik. 2004. Jarosite, schwertmannite, goethite, ferrihydrite and lepidocrocite: the legacy of coal sulfide ore mining. In: Super Soil 2004: 3<sup>rd</sup> Australian New Zealand Soils Conference.
- Perry, E. F. 1998. Interpretations of Acid-Base Accounting. In: Brady, K. B. C., M. W. Smith and J. Schueck (eds.). *Coal Mine Drainage Prediction in Pennsylvania*. The Department of Environmental Protection. Chapter 11, 27 p.
- Scheinost, A.C. and U. Schwertmann. 1999. Color Identification of Iron Oxides and Hydroxysulfates: Use and Limitations. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 63: 1463-1471.
- Schulze, D. G. 1981. Identification of soil iron oxides minerals by differential X-ray diffraction. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 45, 437– 440.
- Sobek, A. A., W. A. Schuller, J. R. Freeman and R. M. Smith. 1978. *Field and laboratory methods applicable to overburdens and minesoils* (EPA-600/2-78-054). U. S. Government Printing Office, Washington, DC. 203 p.



## ***EVALUACIÓN Y CLASIFICACIÓN AMBIENTAL DE LOS RESIDUOS***

- California Regional Water Quality Control Board. 1989. The Designated Level Methodology for Waste Classification and Cleanup Level Determination. CRWQCB- Central Valley Region. Sacramento, California. 72 p.
- EPA. 1992. *Guide to site and soil description for hazardous waste site characterisation, vol. 1 Metals*. Technical Document. USEPA, Office of Research and Development. EPA/600/4-91/029. Office of Research and Development. Washington DC. 288 p.
- EPA. 1994. *Acid Mine Drainage Prediction*. Technical Document. USEPA, Office of Solid Waste. EPA530-R-94-036. Office of Solid Waste. Washington DC. 48 p.
- Junta de Andalucía. 1999. *Informe sobre los criterios y estándares para declarar un suelo contaminado en Andalucía y la metodología y técnicas de toma de muestra y análisis para su investigación*. Junta de Andalucía-Consejería de Medio Ambiente. Sevilla. 253 p
- Kabata-Pendias, A. and Pendias, H. 1984. *Trace elements in soils and Plants*. CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida. 336 p.
- Kabata-Pendias, A. and M. Piotrowska, 1983. Primary Estimation of Excessive Levels of Trace Elements in Soils and Plants. Spurenelement Symposium. Jena Publishers, Leipzig, Germany. EMU. pp. 369-376.

## ***RECOPIACIÓN DE DATOS CLIMÁTICOS***

Desde un principio se planteó realizar un estudio climatológico sobre estaciones situadas entre la zona norte de Huelva (Sierra de Aracena) y el Andévalo Oriental (Cuenca Minera) con objeto de interpretar mejor el medio natural, e intentar comprender mejor los efectos de la intemperización sobre los residuos. El esquema general del estudio se expone en la **Tabla I**.



**Tabla I.** Esquema general seguido para la realización del estudio climatológico.

**1.- Selección de los observatorios:**

**2.- Elementos Climáticos Térmicos:**

- A) Temperaturas medias (mensuales y estacionales).
- B) Periodo cálido.  $T_{mMax}$ .
- C) Periodo frío y heladas.  $T_{mmin}$
- D) Continentalidad:
  - i. Índice de Gorczynski.
  - ii. Índice de Kerner.

**3.- Elementos Climáticos Hídricos:**

- A) Precipitaciones (mensuales y estacionales).
- B) Evapotranspiración Potencial (ETP). Método de Thornthwaite (mensual y estacional).
- C) Balance Hídrico → método directo.

**4.- Índices Climáticos:**

- A) Aridez de De Martone.
- B) Índice de Emberger.
- C) Aridez UNESCO → usando ETP Penman.
  - i. Tipo de verano e invierno.
  - ii. Nº meses secos.
  - iii. Periodo seco.
  - iv. Resumen de criterios de aridez de la UNESCO.
- D) Clasificación climática de Thornthwaite:
  - i. Índice de Humedad-  $I_h$
  - ii. Índice de Aridez-  $I_a$
  - iii. Índice de Humedad Global-  $I_m$
- E) Clasificación Bioclimática de Rivas-Martínez:
  - i. Índice de mediterraneidad.
  - ii. Termoclima.
  - iii. Periodo de actividad Vegetal- PAV.
  - iv. Ombroclima.



También se tuvo en consideración que la información sobre el clima en el entorno de las balsas que finalmente fueran elegidas podría servir para intentar relacionar las características climatológicas con los procesos de alteración ocurridos en los residuos. Se solicitó la información disponible de los observatorios referidos en la **Tabla II**.

**Tabla II.** Relación de estaciones meteorológicas estudiadas y sus características generales.

Nº ID.	NOMBRE ESTACIÓN	TIPO (TP/P)	Nº AÑOS TEMPERATURA (PERIODO)	Nº AÑOS PRECIPITACIÓN (PERIODO)
4514	JABUGO	P	//	30 (1975-2004)
4515	GALAROZA	TP	30 (1975-2004)	30 (1975-2004)
4516	LA NAVA – LOS BATANES	P	//	5 (1975-1979)
4517	JABUGO – EL REPILADO	P	//	29 (1975-2003)
4523	CORTEGANA	P	//	30 (1975-2004)
4523 <sup>a</sup>	CORTEGANA SEA	TP	22 (1975-1996)	15 (1975-1987)
4524	AROCHE	TP	16 (1975-1991)	16 (1975-1991)
4532	CABEZAS RUBIAS – CUMBRES EN MEDIO	TP	16 (1975-1991)	17 (1975-1991)
4558	ARACENA	TP	22 (1975-1996)	25 (1975-1999)
4562	ALMONASTER LA REAL – VEREDAS	P	//	30 (1975-2004)
4563	ALMONASTER LA REAL	TP	30 (1975-2004)	30 (1975-2004)
4564	CAMPOFRÍO – VENTAS DE ARRIBA	P	//	10 (1975-1984)
4565	ALMONASTER LA REAL – PATRÁS	TP	4 (1975-1978)	6 (1975-1980)
4566E	EL CAMPILLO – LA PODEROSA	TP	9 (1975-1983)	7 (1975-1981)
4567	ALMONASTER LA REAL – SOLOVIEJO	P	//	12 (1975-1981)
4567D	ALMONASTER LA REAL – MALDONADO	P	//	7 (1982-1988)
4568	RIO TINTO – MINAS	TP	7 (1975-1981)	8 (1975-1982)
4569E	EL CAMPILLO	P	//	16 (1975-1990)
4571	ALMONASTER LA REAL- CUEVA MORA	P	//	4 (1975-1978)
4574	CALAÑAS – LA ZARZA	P	//	30 (1975-2004)
4576	CALAÑAS – SOTIEL CORONADO – MINAS	P	//	7 (1975-1981)
4576 <sup>a</sup>	CALAÑAS – SOTIEL CORONADO	TP	8 (1976-1983)	8 (1976-1983)





Nº ID.	NOMBRE ESTACIÓN	TIPO (TP/P)	Nº AÑOS TEMPERATURA (PERIODO)	Nº AÑOS PRECIPITACIÓN (PERIODO)
4577	CALAÑAS – LA TORERERA	P	//	9 (1975 –1982)
4583	VALDELAMUSA – MINAS	P	//	8 (1975-1982)
4584	CERRO ANDÉVALO	P	//	6 (1975-1980)
4587A	CALAÑAS	P	//	4 (1975-1978)
4592E	ALOSNO – LOS CALAMORROS	P	//	22 (1975-1996)
4596	ALOSNO	TP	3 (1975-1977)	3 (1975-1977)
4608E	EL CAMPILLO – EL ZUMAJO	TP	30 (1975-2004)	23 (1975-1997)
4609I	EL MADROÑO	P	//	4 (1975-1979)
4610	ZALAMEA LA REAL – MEMBRILLO	P	//	10 (1975-1984)
4611	BERROCAL	P	//	30 (1975-2004)
4613V	VALVERDE DEL CAMINO - SILILLOS	TP	7 (1975-1981)	10 (1975-1984)

Como es sabido, la Organización Meteorológica Mundial considera que lo ideal es que los observatorios escogidos aporten series suficientemente largas, de al menos 30 años para precipitaciones (excepcionalmente 25 años) y 15 años para temperaturas. Sin embargo, se pudo comprobar que la mayoría de las series de precipitaciones y/o temperaturas son muy cortas (algunas tan sólo de 4 ó 5 años) y/o con una cantidad importante de lagunas, lo que las convierte en prácticamente inutilizables en su mayor parte. De las series obtenidas, se hizo una prospección del estado de los registros en aquellas estaciones en las que se contaba con al menos 15 años de datos, con la esperanza de poder completarlas con datos procedentes de otras fuentes, a posteriori. El resultado se resume en la **Tabla III**.

En algunas de las series la cantidad de lagunas era tal que, aún empleando diversos métodos de relleno de lagunas de datos, el resultado no era fiable y se desecharon directamente. Tras los tratamientos de datos aplicados a las series originales del INM se obtienen algunas series finales demasiado cortas para cumplir con los requisitos



temporales que establece la OMM (mínimo 25 años). Por estos motivos, los registros procedentes del INM no se han tenido en cuenta como base para la formación de series de datos aptas para el estudio, habiéndose manejado información más elaborada procedente del Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación —obtenidos en la publicación “CARACTERIZACIÓN AGROCLIMÁTICA DE LA PROVINCIA DE HUELVA”— como esqueleto básico para elaborar dichas series.

**Tabla III.** Características de las series de datos procedentes del INM

Nº ID.	NOMBRE ESTACIÓN	TIPO	SERIE TEMPERATURA	SERIE PRECIPITACIÓN
4514	JABUGO	P	//	30 (1975-2004) → Casi completa de 1975-93. De 1994-2004 muchas lagunas sueltas. Se eliminó ese último tramo. ▶ 19 (1975-1993)
515	GALAROZA	TP	30 (1975-2004) → Los años 1985 y 2004 faltan casi en su totalidad. Se eliminaron de 2000 a 2004. Pocas lagunas en resto de la serie. ▶ 25 (1975-1999)	30 (1975-2004) → Faltan algunos meses (se concentran las lagunas en meses de verano). Se eliminó 2004. ▶ 29 (1975-2003)
4517	JABUGO – EL REPILADO	P	//	29 (1975-2003) → Excesivas lagunas. INUTILIZABLE
4523	CORTEGANA	P	//	30 (1975-2004) → Se eliminó 2004. Resto, pocas lagunas. ▶ 29 (1975-2003)
4523 <sup>a</sup>	CORTEGANA SEA	TP	22 (1975-1996) → Excesivas lagunas. INUTILIZABLE	15 (1975-1987) → Excesivas lagunas. INUTILIZABLE
4524	AROQUE	TP	16 (1975-1991) → Excesivas lagunas. INUTILIZABLE	16 (1975-1991) → Excesivas lagunas. INUTILIZABLE
4532	CABEZAS RUBIAS – CUMBRES ENMEDIO	TP	17 (1975-1991) → Pocas lagunas. Problema en 1987 que falta casi el año completo. ▶ 17 (1975-1991)	17 (1975-1991) → Pocas lagunas, salvo 1987, 1990 y 1991. Se eliminaron los dos últimos años. ▶ 15 (1975-1989)
4558	ARACENA	TP	22 (1975-1996) → Se eliminó el periodo de 1993 a 1996 por exceso de faltas. Resto de la serie COMPLETA. ▶ 18 (1975-1992)	25 (1975-1999) → Pocas lagunas. ▶ 25 (1975-1999)
4563	ALMONASTER LA REAL	TP	30 (1975-2004) → Serie COMPLETA hasta 1999. Se eliminó desde 2000 a 2004. ▶ 25 (1975-1999)	30 (1975-2004) → Serie casi completa. Se eliminó 2004. ▶ 29 (1975-2003)
4574	CALAÑAS – LA ZARZA	P	//	30 (1975-2004) → Muchas lagunas. INUTILIZABLE
4592 E	ALOSNO – LOS CALAMORROS	P	//	22 (1975-1996) → Muchas lagunas. INUTILIZABLE
4608 E	EL CAMPILLO – EL ZUMAJO	TP	30 (1975-2004) → De 1993 a 2004 gran cantidad de lagunas. ▶ 18 (1975-1992)	23 (1975-1997) → Muchas lagunas. INUTILIZABLE

Nº ID.	NOMBRE ESTACIÓN	TIPO	SERIE TEMPERATURA	SERIE PRECIPITACIÓN
4611	BERROCAL	P	//	30 (1975-2004) → Muchas lagunas. INUTILIZABLE

Los datos recogidos en la mencionada publicación son también, como es lógico, producto del tratamiento estadístico de series de datos originales del INM hasta una fecha anterior a su publicación, es decir, representan medias mensuales para el periodo de años que abarca cada una de las series. Como consecuencia en el momento de ligar dicha información a la obtenida de las series del INM en años posteriores hubo que ponderar el dato del MAPA, teniendo en cuenta que representa la media de una serie de años. En muchas estaciones los datos del MAPA y del INM se solapaban, generalmente entre los años 1975 y 1980. Por ello, fue necesario eliminar ese segmento de años en las series para evitar la repetición de información. Se decidió eliminar este segmento en la serie del INM por comodidad. Finalmente se obtuvieron un conjunto de series de datos de temperatura y precipitación como el que se describe en la **Tabla IV**.

**Tabla IV.** Series de datos empleadas en el estudio de las características climáticas de la zona de trabajo entendida en sentido amplio.

Nº ID.	NOMBRE ESTACIÓN	TIPO	SERIE TEMPERATURA			SERIE PRECIPITACIÓN		
			DATOS INM.	DATOS MAPA.	SERIE FINAL TEMP.	DATOS INM.	DATOS MAPA	SERIE FINAL PRECIP.
4514	JABUGO	P	//	//	//	19 años (1975-1993)	35 años (1946-1980)	48 años (1946-1993)
4515	GALAROZA	TP	25 años (1975-1999)	Sin datos	25 años (1975-1999)	29 años (1975-2003)	Sin datos	29 años (1975-2003)
4523	CORTEGANA	P	//	//	//	29 años (1975-2003)	Sin datos	29 años (1975-2003)
4524	AROCHE	TP	//	36 años (1945-1980)	36 años (1945-1980)	Sin datos	36 años (1945-1980)	36 años (1945-1980)
4532	CABEZAS RUBIAS CUMBRES ENMEDIO	- TP	17 años (1975-1991)	24 años (1957-1980)	35 años (1957-1991)	15 años (1975-1989)	48 años (1933-1980)	57 años (1933-1989)



Nº ID.	NOMBRE ESTACIÓN	TIPO	SERIE TEMPERATURA			SERIE PRECIPITACIÓN		
			DATOS INM.	DATOS MAPA.	SERIE FINAL TEMP.	DATOS INM.	DATOS MAPA	SERIE FINAL PRECIP.
4558	ARACENA	TP	18 años (1975-1992)	50 años (1931-1980)	62 años (1931-1992)	25 años (1975-1999)	50 años (1931-1980)	69 años (1931-1999)
4563	ALMONASTER LA REAL	TP	25 años (1975-1999)	30 años (1951-1980)	49 años (1951-1999)	29 años (1975-2003)	29 años (1952-1980)	52 años (1952-2003)
4584	CERRO DE ANDÉVALO	P	//	//	//	Sin datos	29 años (1952-1980)	29 años (1952-1980)
4587 <sup>a</sup>	CALAÑAS	P	//	//	//	Sin datos	33 años (1946-1978)	33 años (1946-1978)
4608E	EL CAMPILLO – EL ZUMAJO	TP	18 años (1975-1992)	Sin datos	18 años (1975-1992)	Sin datos	Sin datos	Sin datos

Todas las series comprenden periodos de tiempo largos (desde 25 hasta 69 años), salvo en el caso de EL CAMPILLO-EL ZUMAJO (identificador 4608E), en la que no fue posible subsanar suficiente numero de lagunas, ni ampliar la serie de ningún modo. Aún así se consideró útil reservarla dentro del conjunto de información, pues es el único observatorio medianamente fiable que cubre el área más al sureste de la zona de estudio que, de otro modo, quedaría descubierta.

### **3. LOCALIZACIÓN Y DESCRIPCIÓN DE LAS BALSAS SELECCIONADAS Y SU ENTORNO**

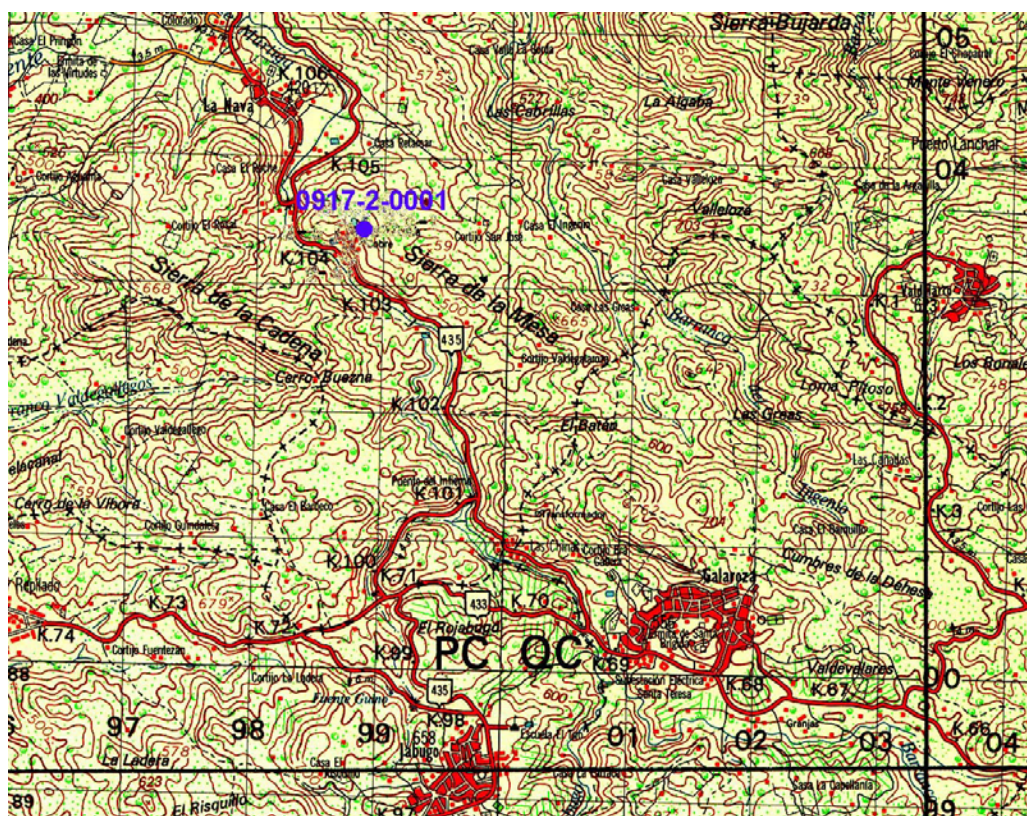
#### **3.1. MINA MARÍA LUISA**

##### **3.1.1. Situación y acceso**

La Mina M<sup>a</sup> Luisa se encuentra aproximadamente centrada en el Macizo montañoso de la Sierra de Aracena y Picos de Aroche, sección más occidental de Sierra Morena, dentro de la cuenca hidrográfica del Río Murtiga (también llamado Rivera de Múrtiga), subafluente del Guadiana. Concretamente, la mina se sitúa al sur del pueblo de La Nava, muy próxima a éste, y a unos seis kilómetros al norte de Jabugo por carretera, estando la

entrada de la misma así como las instalaciones abandonadas al borde de la carretera N-435. En la figura 1 se muestra la situación de la mina María Luisa.

La balsa se sitúa ladera arriba, en las inmediaciones del paraje conocido como El Martinete, a 520 m.s.n.m., y unos 70 metros por encima de la cota del río Múrtiga, que tan sólo se encuentra a 381 metros de distancia en línea recta. La pendiente media entre la balsa y el río es de un 18% siendo más pronunciada en la zona de la explotación y más suave en la ribera del río. La orientación de la ladera en la que se sitúa la mina es suroeste. Se encuentra dentro de la Hoja 917-I del IGN (Galaroza), a escala 1:25.000. Las coordenadas UTM de la balsa estudiada son X: 699.125 e Y: 4.203.489 en el huso 29.



**Figura 1.** Situación de la Mina María Luisa, marcada con un punto sobre la cartografía 1:50.000 del Servicio Geográfico del Ejército (la escala está algo modificada por el ajuste de la imagen al texto). La referencia numérica es la de “Actualización y ampliación del inventario nacional de depósitos de lodos en procesos de tratamiento de industrias extractivas”.



### **3.1.2. Descripción del medio**

La Mina María Luisa se sitúa en terrenos pertenecientes a la unidad geoestructural denominada Zona de Ossa-Morena, aquí entendida según las directrices de Quesada y Apalategui (1987), y más concretamente dentro de la unidad Macizo de Aracena-Almadén de la Plata. Desde el punto de vista estratigráfico, tectónico y petrológico, la Mina María Luisa se sitúa en el denominado Dominio Central (Subdominio Central A) (IGME, 1984), lo que tradicionalmente se ha denominado Macizo de Aracena, constituido por rocas volcano-sedimentarias y carbonatadas.

En el entorno de la mina afloran también pequeños lentejones de pórfidos dioríticos y cuarzdioríticos, de varios metros a decenas de metros, casi siempre dispuestos según alineaciones que se corresponden con fracturas. Dichos afloramientos se relacionan con el pequeño stock cuarzdiorítico de La Nava, situado inmediatamente al NO de la mina.

Dentro del ámbito fisiográfico, la región de Aracena se destaca por una acusada orografía, constituida por una serie de sierras paralelas a las estructuras y que están condicionadas, en gran medida, por la litología de las capas (Sierra de Hinojales, del Cuchillar, Sierra de la Girada, etc.).

El relieve y la naturaleza de los materiales condiciona en gran manera la existencia de suelos de escaso desarrollo (Leptosoles). Estos suelos, dependiendo de la orientación, pendiente, naturaleza, densidad de vegetación y pluviometría pueden ser Leptosoles líticos, dístricos, úmbricos o eútricos. Es común que los suelos de las inmediaciones presenten un epipedión fuertemente limitado en profundidad que aparece sobre la roca fragmentada o fisurada, como consecuencia de procesos erosivos intensos. En zonas con cambios de pendientes, y en fondo de valle los depósitos coluviales generan diversos tipos de Regosoles, también dependiendo de las condiciones específicas donde se sitúa el suelo. Solo en determinadas zonas topográficas algo más llanas, y sobre todo cuando los suelos se desarrollan sobre rocas graníticas pueden formarse Cambisoles de diferente tipología. También es de señalar que Sierras de Aracena y Aroche (Huelva) se



encuentran enclaves más o menos extensos de Cambisoles crómicos desarrollados sobre pizarras y sobre calizas. Se trata probablemente de suelos antiguos, aunque se ha señalado que también en áreas de pluviometrías elevadas (en cotas superiores a 1.000 m) podrían generarse en la actualidad estos suelos (Junta de Andalucía, 2004).

En la estación cercana de Jabugo, la temperatura media anual es de 15'09 °C al año. El mes más frío es enero, con 8'5 °C de media. La precipitación media anual alcanza los 1180'8 mm en dicha estación. Las precipitaciones pueden ser superiores en puntos más elevados y umbrosos de la Sierra de Aracena, representando los máximos dentro de la provincia de Huelva. El mes más húmedo es febrero, con 179'4 mm, y el mes más seco es julio, con 2'8 mm de media. La insolación puede alcanzar las 2800 horas de sol al año. La evapotranspiración media anual se cifra en 832'6 mm, siendo inferior a la precipitación media anual. Sin embargo, teóricamente, durante los meses de julio, agosto y septiembre la descompensación hídrica hace que se anule la reserva de agua, pudiéndose considerar dichos meses como secos. El clima en el entorno de Mina María Luisa puede calificarse de Mediterráneo húmedo.

Se encuentra inmersa en el piso Mesomediterráneo (índice de termicidad comprendido entre 210 y 350), en territorios pertenecientes a la Serie mesomediterránea luso-extremaduriense seco-subhúmeda silicícola de la encina (*Quercus rotundifolia*): *Pyro bourgaeanae-Querceto rotundifoliae sigmetum*, rodeados, en posiciones más elevadas, por terrenos de la Serie mesomediterránea luso-extremaduriense y bética subhúmeda-húmeda silicícola del alcornoque (*Quercus suber*): *Sanguisorbo agrimonioidis-Querceto suberis sigmetum* (Rivas-Martínez, 1987)

Los encinares son bosques esclerófilos de carrasca, de hoja redondeada, con presencia del piruétano (*Pyrus bourgaeana*) y varias especies arbustivas, tales como *Phillyrea angustifolia*, *Crataegus monogyna*, *Cistus populifolius*, *Rhamnus alaternus*, *Rhamnus oleoides*, etc. La encina puede aparecer entremezclada con alcornoques y quejigos en ciertas navas. El matorral de sustitución suele incluir arbustos como *Quercus coccifera* *Cytisus multiflorus* o *Retama sphaerocarpa*. Puntualmente es posible encontrar



pequeños agrupamientos de avellanos (*Corylus avellana*). El matorral degradado suele ser un jaral. Ambos tipos de bosques han sido tradicionalmente adehesados eliminando parte de los árboles y casi todo el sotobosque, siendo destinados los terrenos resultantes a un uso ganadero, con la superficie del suelo cubierta de un pastizal donde normalmente adquieren importancia las especies *Poa bulbosa* y *Trifolium subterraneum*. Por la proximidad del contacto con la serie del alcornocal, es posible encontrar en posiciones favorables de los encinares arbustos de hoja lustrosa (*Arbutus unedo*, *Phillyrea latifolia* y *Viburnum tinus*) y brezos como *Erica arborea*.

En las vegas de mayor importancia (Río Múrtigas) está presente la Serie mesomediterránea del aliso *Scrophulario scorodoniae-Alneto glutinosae sigmetum*. La transición a las formaciones climatófilas desde las edafohidrófilas la marcan los tamujares. Son formaciones espinosas con reducido número de elementos, tales como *Pyrus bourgeana*, *Securinega tinctoria*, *Bryonia dioica* o *Tammus communis*. En arroyos y barrancos pueden aparecer saucedas con *Salix atrocinerea* y *Rubus corylifolium* e incluso elementos propios de la Serie ibérica termo-mesomediterránea de la adelfa (*Nerium oleander*).

La vegetación natural que se ha descrito ocupa, no obstante, un espacio limitado. Las inmediaciones de Mina Maria Luisa están ocupadas mayoritariamente por olivares en secano, a veces muy entremezclados con vegetación silvestre. En un entorno más amplio son importantes también las dehesas de encina y alcornoque, y las manchas de encinar o alcornocal o de matorral denso con arbolado de encina y alcornoque, así como los pinares de repoblación de *Pinus pinaster*.

### **3.1.3. Explotación minera**

La mineralización principal de la mina Maria Luisa se puede definir como sulfuros masivos polimetálicos o sulfuros complejos, encajante en la serie de procedencia volcanosedimentaria ácida, fundamentalmente en los esquistos cuarzo-sericíticos. Desde el punto de vista de la morfología del cuerpo mineralizado, la mineralización primaria





es estratiforme, con una disposición lentejón de la misma dentro de los niveles mineralizados (IGME, 1980).

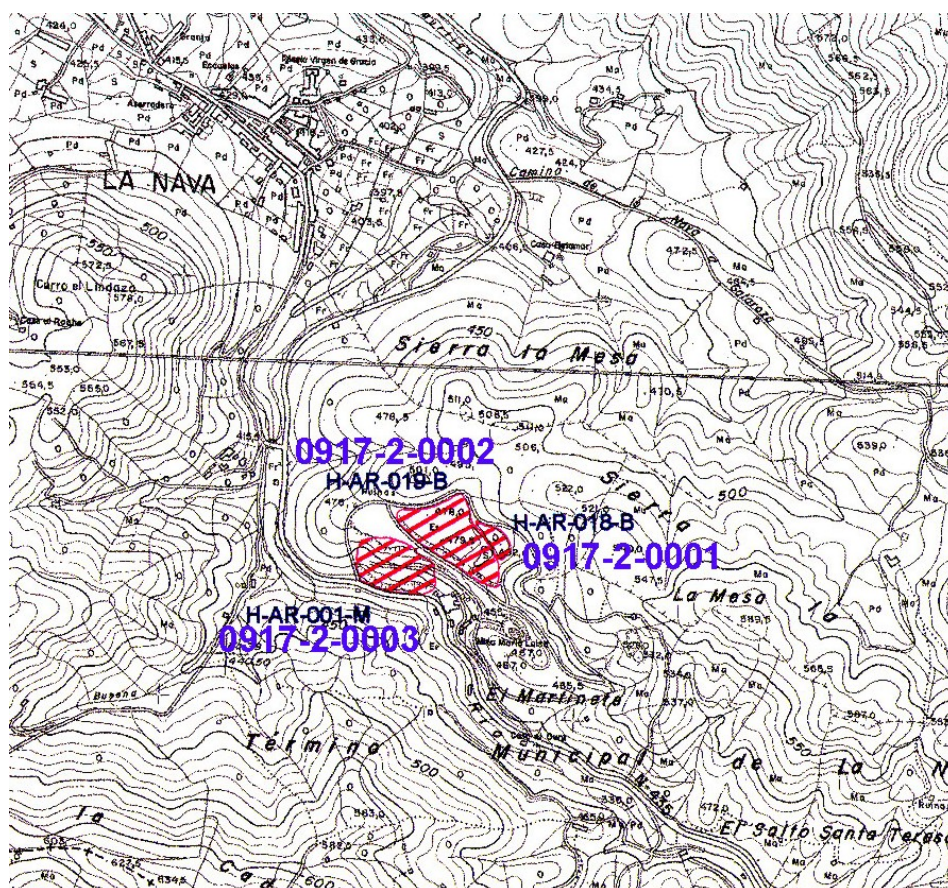
La paragénesis metálica, de acuerdo con los estudios de Vázquez Guzmán (1972), está comprendida por una mineralización singenética (pirita I, esfalerita I, magnetita I) acompañada por una mineralización epigenética ascendente (magnetita II, pirrotina I, arsenopirita I, pirita II, esfalerita II, calcopirita III, cubanita, bornita y tetraedrita), y una mineralización supergénica descendente (hematites, limonita, cuprita, bornita II y calcosina). Los estudios realizados posteriormente en el IGME (IGME, 1980) confirman la existencia de dicha mineralización singenética. La paragénesis epigenética debe estar relacionada con el emplazamiento de la diorita de La Nava. Posiblemente este hecho, junto con la removilización tectónica, haya incidido positivamente en la concentración de la mineralización primaria generando un yacimiento económicamente explotable. Resumiendo, desde el punto de vista genético, y teniendo en cuenta la disposición de la mineralización en relación con el encajante, la naturaleza volcanosedimentaria de este y la existencia de una paragénesis metálica singenética seguida de otra epigenética, puede considerarse el yacimiento de mina María Luisa de tipo volcano-sedimentario, afectado por procesos hidrotermales posteriores ligados a intrusiones de tipo diorítico.

La mineralización (diseminación de sulfuros, que a veces llega a ser masiva) aflora en superficie en una banda de dirección N120-140°E y buzamiento al N entre 40° y 70° y ha sido explotada en profundidad por las labores de interior y de cielo abierto, para recuperación de concentrados de cobre y cinc. Las leyes del yacimiento son del orden de 0'8% Cu, 3% Zn, 0'5% Pb y 50 gr/t Ag (Vázquez Guzmán, 1978). De acuerdo con la información aportada por Pinedo Vara (1963) la mina estuvo en explotación entre los años 1950 y 1960 por Hidro-Nitro Española S.A., a quien fue traspasada por la Cooperativa Minera de la Nava, produciendo en ese periodo un total de 72.000 t de todo uno, que se tradujeron en 4.500 t de concentrados. Un segundo periodo, y último, en la vida de la mina abarca los años 1969 a 1985, en explotación por la misma compañía minera, aunque con un rendimiento muy bajo a partir de 1978, año en el que comienza a

prepararse el cierre de la mina. La producción anual oscilaba en torno a las 50.000 t con destino a la obtención de concentrados de cobre y cinc, en planta anexa a las labores de explotación, cuyos contenidos en plata y cadmio enriquecían su valor en el mercado de destino.

### 3.1.4. Descripción del depósito de lodos

La presa seleccionada recibe en el inventario nacional la clave de referencia 0917-2-0001. Su situación se detalla en la **figura 2**.



**Figura 2.** Situación de los depósitos de lodos mineros pertenecientes a Mina María Luisa. La referencia numérica es la de “Actualización y ampliación del inventario nacional de depósitos de lodos en procesos de tratamiento de industrias extractivas”.



Sus dimensiones, según los datos recogidos en la correspondiente ficha, son 20m de anchura por 100m de longitud, con una profundidad de unos dos metros. Se trata, como puede verse, de una presa de pequeño tamaño, conformada con un dique perimetral que la circunda por el Oeste y Noroeste construido con materiales excavados en el terreno natural que sirve de cierre en los lados Sureste y Este. El punto de vertido del lodo se encontraba en cola, al Sureste de la misma. El dique se encuentra roto en el extremo Noroeste, permitiendo la salida de agua hacia la balsa 0917-2-0002, que se encuentra al pie. Este flujo de agua no pudo ser observado, aunque un reguero de precipitados blanquecinos depositados en el fondo del pequeño encauzamiento que se ha formado lo delata.

## **3. 2. LA TORERERA**

### **3.2.1. Situación y acceso**

La Torerera se sitúa junto al poblado minero del mismo nombre. La mina se sitúa al sur de Calañas (a unos 12 Km) y de la Sierra del Alamillo. Ocupa una superficie de 286'16 hectáreas y se encuentra dentro de la Hoja 959-I del IGN (Calañas), a escala 1:25.000. Se encuentra a unos 160 m.s.n.m. en el valle del Arroyo de Galaverosa, de régimen intermitente. Tanto este arroyo como los cercanos embalses del Calabazar y del Risco pertenecen a la Cuenca Hidrográfica del Odiel, donde desembocan la mayoría de las aguas superficiales de la zona.

Para acceder a la misma, partiendo de Calañas, se toma la carretera local A-493 en dirección a Valverde del Camino y, en el punto kilométrico 45'200, antes de entrar en Sotiel Coronada, se sigue un desvío que se dirige al oeste hacia los embalses del Calabazar y de Risco, que se dejan atrás. Pasado el kilómetro 6 de esta vía se llega a la balsa minera. También como referencia, a unos 2 kilómetros al oeste de la balsa minera se encuentra el punto kilométrico 137 del ferrocarril que atraviesa la provincia de norte a sur para unir Zafra con Huelva capital, así como el apeadero de Los Milanos.



Las coordenadas UTM de la balsa estudiada son X: 686.249 e Y: 4.163.025 en el huso 29. En la **figura 3** se muestra la situación.

### **3.2.2. Descripción del medio**

La Torerera se enclava en terrenos pertenecientes al conocido Complejo Volcánico-Sedimentario, constituido aquí por rocas procedentes de un volcanismo fisural explosivo en el que predominan productos piroclásticos ácidos e intermedios, con tamaño de clasto de grueso a fino y texturas frecuentemente porfídicas, lavas, tobas, tufitas, brechas y aglomerados. Un volcanismo básico se encuentra también representado por rocas extrusivas e intrusivas. Estos productos volcánicos se encuentran entre niveles de sedimentación detrítica constituidos principalmente por pizarras. Como es sabido, asociados al volcanismo ácido del Complejo Volcánico-Sedimentario aparecen los yacimientos de sulfuros complejos y de manganeso de la Faja Piritica Ibérica y se le atribuye una edad Tournaisiense-Viseiense Inferior a Medio

La naturaleza de las rocas (pizarras), lavas ácidas, riolitas, etc, las pendientes, y el clima seco condicionan que la mayor parte de los suelos sean de muy escaso desarrollo Leptosoles líticos, Leptosoles dístricos, Leptosoles eútricos y Regosoles lépticos. Es común que los suelos de las inmediaciones presenten un epipedión fuertemente limitado en profundidad que aparece sobre la roca fragmentada o fisurada, como consecuencia de procesos erosivos intensos. Sobre la franja volcánica, con predominio de lavas ácidas, riolitas, etc., y con posiciones en pendiente, el suelo más frecuente es el Leptosol lítico, con Cambisoles en zonas protegidas. En las rocas volcánicas básicas, debido a la existencia de minerales más alterables, se forman suelos más profundos y desarrollados, como Cambisoles eútricos algunos de ellos utilizados con fines agrícolas.



**Figura 3.** Situación de la Torerera, marcada con un punto sobre la cartografía 1:50.000 del Servicio Geográfico del Ejército (la escala está algo modificada por el ajuste de la imagen al texto). La referencia numérica es la de “Actualización y ampliación del inventario nacional de depósitos de lodos en procesos de tratamiento de industrias extractivas”.



La estación meteorológica de Calañas puede permitir obtener una idea sobre el comportamiento de los factores climáticos en la Torerera. La temperatura media anual en dicha estación es de 16'9° C. El mes más frío es enero, con 9'8° C de media, y el mes más cálido agosto, con 25'3° C de media. La precipitación media anual en Calañas es de 780'9 mm. La máxima precipitación mensual se da en diciembre (125'9 mm), y la mínima en julio (0'9 mm). Conviene observar que, en La Torerera, debido a su menor altitud, las condiciones climáticas pueden ser previsiblemente algo más calidas y secas. Con seguridad se superan las 3000 horas de sol al año. La evapotranspiración media anual calculada para Calañas alcanza los 869'5 mm, siendo máxima en julio (153'9 mm). El balance hídrico calculado para la estación de Calañas, con una reserva de agua útil de 100 mm, arroja una duración del periodo seco medio de unos tres meses y medio, pudiendo ser de cuatro meses en el entorno cercano de La Torerera.

La mina está situada en territorios pertenecientes al piso termomediterráneo correspondientes a la Serie termomediterránea mariánico-monchiquense seco-subhúmeda silicícola de la carrasca (*Quercus rotundifolia*, *Mirto communis-Querceto rotundifoliae sigmetum*) (Rivas-Martinez, 1987). Corresponde a una variante termófila de los encinares de Sierra Morena, sobre el mismo tipo de sustratos y suelos, pero en zonas más bajas, secas y cálidas. En dichos terrenos correspondería encontrar como etapa madura, bosques densos y elevados dominados por la encina (*Quercus rotundifolia*), junto a otros árboles como la coscoja arborescente (*Quercus coccifera*) o el acebuche (*Olea sylvestris*). Sus primeras etapas de sustitución estarían representadas por madroñales con gran abundancia de mirtos (*Myrtus communis*) o espinares –en los peores suelos– de *Rhamnus oleoides* y *Asparagus albus*. Cobra gran importancia en estos terrenos la presencia de lentisco (*Pistacia lentiscus*) y palmito (*Chamaerops humilis*). Los matorrales más degradados son jarales de *Cistus ladanifer*, con presencia de *Genista hirsuta*.

En la actualidad, La Torerera se encuentra rodeada de encinares, pinares de *Pinus pinea* y manchas de matorral denso con presencia de pinos o encinas, en la proximidad de los embalses de Riscoso y del Calabazar. En el entorno son también muy importantes las



superficies dedicadas al cultivo de eucaliptos (*Eucalyptus globulus*) y el adhesionamiento del bosque para uso ganadero

### **3.2.3. Explotación minera**

La Torerera se encuentra alineada con las minas Campanario y Descamisada. En 1911 la Sociedad Española de Explosivos inicio los primeros trabajos serios de exploración en esta mina mediante pozos y cruceros hasta delimitar una masa de piratas ferrocobrizas de suficiente importancia como para emprender trabajos de mayor alcance (Consejo de la Minería, 1916). En ella obtenían pirita y calcopirita y, en su época de máximo esplendor (primeras décadas del siglo XX), llegó a albergar una población de hasta 1000 habitantes. Años más tarde (en 1947) tras un breve cese en la actividad se reanuda la explotación y se construye una fábrica donde se producen ácido sulfúrico, nitrito, nitroglicerina y explosivos especiales. En la década de 1960 se cierra la explotación minera y se dedica el terreno para el cultivo del champiñón, aprovechando las bocaminas. A partir de 1970 cesa toda actividad hasta el día de hoy.

La mineralización explotada no llegaba a aflorar en superficie, ni tampoco se reconocieron las típicas monteras de gossan. En el entorno cercano de la mina, los materiales aflorantes son pizarras, tobas finas y tufitas, dispuestas inmediatamente por debajo del nivel de pizarras moradas, sin que haya sido posible delimitar los episodios volcánicos ácidos primero y segundo, aunque ambos parecen estar presentes. La roca encajante de la mineralización son pizarras negras.

Según los datos recopilados por Pinedo Vara (1963), se trataba de una masa única con dirección N 95° E y buzamiento aproximado de 40° N. La mineralización llegaba hasta unos cinco metros por debajo de la superficie. La masa aumentaba considerablemente de potencia con la profundidad, quedando las labores en el nivel 140 dentro del mineral. Las reservas estimadas hasta ese nivel eran de 800.000 t, con una ley de 1'03 % de Cu y de 42 % de S. La mina se explotó principalmente para la obtención de sulfúrico, si bien

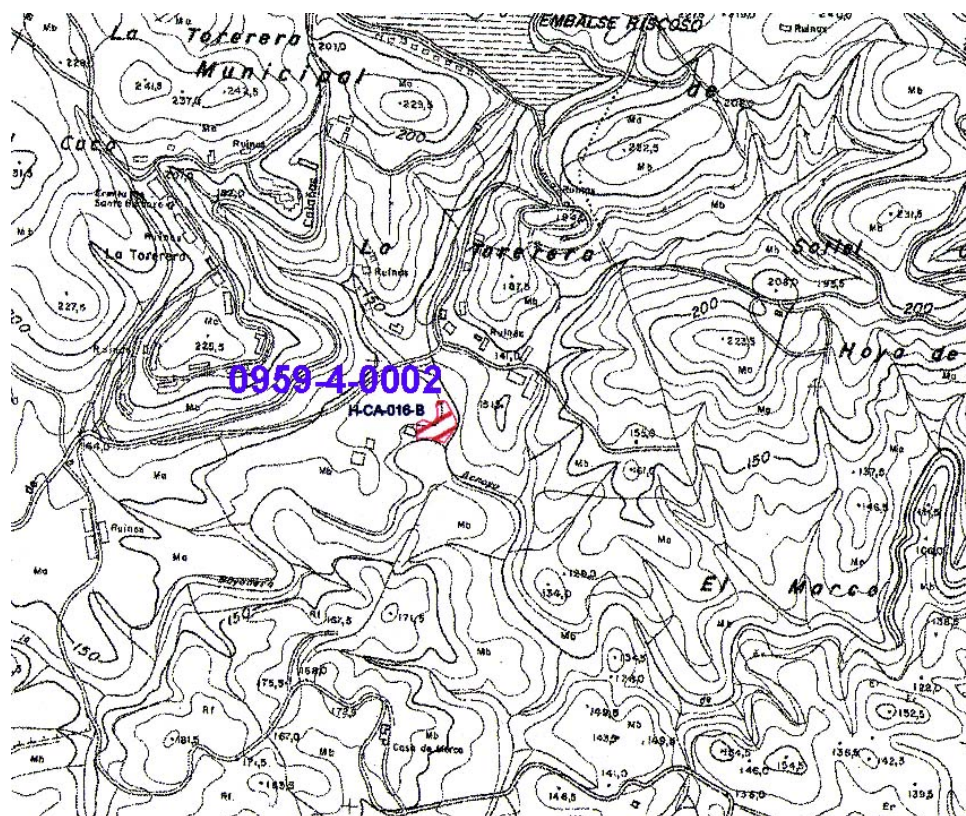


el mineral no era de buena calidad para tal menester por el bajo contenido en azufre y el exceso de sílice.

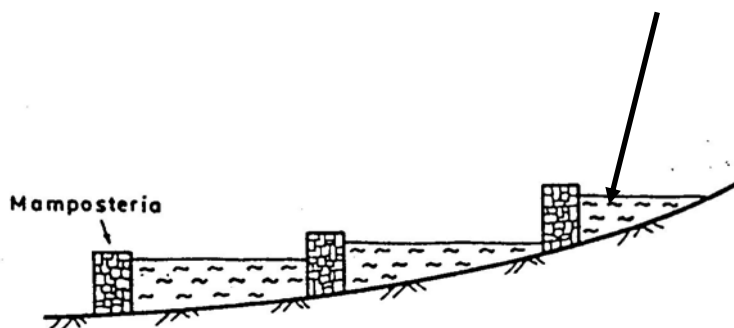
#### **3.2.4. Descripción del depósito de lodos**

El depósito de lodos recibe en el inventario nacional la clave de referencia 0959-4-0002. Su situación se detalla en la **figura 4**. Sus dimensiones, según los datos recogidos en la correspondiente ficha, son 60 m de anchura por 150 m de longitud, con un desnivel de 4 m entre los puntos de contacto con el terreno natural superior e inferior. Consiste en tres estructuras de retención escalonadas (ver **figura 5**), a modo de bancales de mampostería, con aliviaderos laterales que permiten el paso de los posibles excesos de agua de un escalón al siguiente. El muro inferior se apoya prácticamente en el cauce del arroyo Galaverosa. Los lodos han sido recubiertos y mezclados en superficie con materiales más gruesos que tienen apariencia de escombros, estériles de mina y fragmentos rocosos desprendidos desde los muros. Se aprecian las huellas de un arado ripper o similar.





**Figura 4.** Situación del depósito de lodos mineros perteneciente a La Torerera. La referencia numérica es la de “Actualización y ampliación del inventario nacional de depósitos de lodos en procesos de tratamiento de industrias extractivas”.



**Figura 5.** Esquema general del depósito estudiado en La Torerera. La flecha señala el punto donde se tomaron las muestras



#### **4. OBTENCIÓN DE LAS MUESTRAS**

El estudio de los residuos debe tener en consideración la posible diferenciación vertical u horización producida en el cuerpo de residuos. Según ha sido descrito en varios trabajos consultados, normalmente aparecerá una franja oxidada de mayor o menor espesor sobre la masa de residuos no oxidados. A la hora de muestrear, lo más útil tal vez sea una combinación de calicata abierta con azada en la parte oxidada y sondeo para la zona no oxidada más profunda. Una calicata excavada hasta sobrepasar la frontera entre el espesor oxidado y la masa subyacente no oxidada, permitirá apreciar con mayor nitidez y detalle el aspecto de las franjas que normalmente tienen mayor interés. Igualmente, permite la toma de muestras de mayor tamaño y el arranque de “losas” o bandas de materiales diferenciados de poco espesor hasta ciertos límites, lo que se consigue escalonando las paredes de la calicata. La profundización con cava manual tendrá un límite por motivos de esfuerzo físico y de seguridad, por lo que para profundidades superiores a un metro o algo más convendrá utilizar métodos de sondeo con recuperación de testigo. Con estas premisas se planteó el muestreo general, aunque en estos primeros trabajos de toma de muestras sólo se llevó a cabo la apertura de calicatas, completadas en el fondo con la inca de un tomamuestras de suelos manual de tipo barrena.

En el momento de la toma de muestras se midió el color Munsell en húmedo y se realizaron las pertinentes anotaciones descriptivas. Las coordenadas de los puntos de muestreo, medidas en un aparato GPS, son:

- X: 0698681, Y: 4203218, Z: 502, con 11'9 m de precisión en Mina María Luisa
- X: 0686026, Y: 4162662, Z: 295, con 5 m de precisión en La Torerera.



## 5. DESCRIPCIÓN DE LAS MUESTRAS

Las muestras se etiquetaron con un par de letras en referencia a la población o poblado más cercano, seguidas del número 1 en ambos casos, por tratarse del primer punto de cada una de ella, seguido a su vez de un número correlativo creciente con la profundidad. En las **tablas V y VI** se describen la posición y el aspecto de las muestras en las calicatas.

**Tabla V.** Descripción de la calicata de muestreo situada en el punto seleccionado en Mina María Luisa.

MUESTRAS (ETIQUETADO)	ESPESOR	PROFUNDIDAD	COLOR CAMPO (HÚMEDO)	COLOR LABORATORIO (SECO Y HOMOGENEIZADO)
NA-1-1	10 cm	La profundidad aumenta	2 <sup>5</sup> Y 7/6	2 <sup>5</sup> Y 7/8
NA-1-2	2 mm	↓	Laminilla 10 YR 6/8 en cara superior y 5Y 7/6 en cara inferior	2.5Y 6/8
NA-1-3	20 cm		Abigarrado de láminas muy finas 10 YR 5/8 y 5Y 8/6	2.5Y 8/6
NA-1-4	4mm a 1cm		Colores amarillentos y anaranjados o rojizos en bandas.	10 YR 5/6 con una película 5Y 8/6 adherida a la cara inferior
NA-1-5	21 cm		Rompe en laminillas. Color mayoritario 5Y 8/2. Grieta recubierta de 5YR 4/4 endurecida que se desprende en esquirlas.	2.5Y 7/6
NA-1-6	4 cm	Colores grises	5Y 5/1	5Y 5/2
NA-1-7	20 cm		Gley 1 4/10 GY	5Y 4/1
<b>LA MÁXIMA PROFUNDIDAD ALCANZADA ES DE UNOS 75 cm. A 51 cm de profundidad aparecen los grises oscuros (zona teóricamente no oxidada)</b>				

Sobre la superficie del depósito elegido en Mina María Luisa, se seleccionó un punto próximo al contacto con el terreno natural. La superficie en este punto se apreciaba lisa y de color amarillo. Escarbando un poco se visualizaban bandeados más rojizos milimétricos y, excepcionalmente, centimétricos.

En La Torerera se escarbó en un punto próximo al muro del bancal superior. Se apreciaban colores mezclados dominados por el verde oliva al principio, que pasaba a ser gris pálido en profundidad. No se apreciaban claros bandeados, tal vez debido al efecto de rotura producido por el laboreo con maquinaria en superficie.

**Tabla VI.** Descripción de la calicata de muestreo situada en el punto seleccionado en La Torerera.

MUESTRAS (ETIQUETADO)	ESPESOR	PROFUNDIDAD	COLOR CAMPO (HÚMEDO)	COLOR LABORATORIO (SECO Y HOMOGENEIZADO)
TO-1-0	4-6-10 cm (límite superior ondulado por laboreo)	La profundidad aumenta	5 Y 5/4	5Y 7/4
TO-1-1	10-12 cm	↓	5 Y 5/6 con manchas medianas y pequeñas 5Y 7/6 y 2'5 Y 6/8	5Y 6/4
TO-1-2	4-8 cm		5 Y 6/4 con manchas 5Y 7/6 (finas y muy finas) y 2'5 Y 6/8 (medianas). Las más anaranjadas se van haciendo dominantes hacia el fondo	5Y 6/4
TO-1-3	20 cm		5 Y 6/2	5Y 7/2
TO-1-4	7 cm	Colores oliváceos pálidos que pasan a un gris pálido de forma gradual	5 Y 8/1	5Y 5/3
Fragmentos de pizarras negras del fondo, con caras teñidas de amarillo.				
<b>LA MÁXIMA PROFUNDIDAD ALCANZADA ES DE UNOS 50 cm. A no se aprecia un claro paso a colores grises oscuros (zona teóricamente no oxidada)</b>				

En La Torerera, por tanto, no fue posible apreciar en los niveles inferiores un cambio de color hacia aquellos que son típicos de materiales reducidos. Aparentemente, todo el espesor de lodo había sido oxidado en buena parte. Sin embargo, como se describe en la



**tabla V**, en Mina María Luisa se apreciaba claramente este cambio, además de visualizar cambios de color de hasta cinco páginas de las tablas Munsell en pocos centímetros (muestra NA-1-5), lo que concedía a este depósito mucho más interés desde el punto de vista de la investigación de los procesos químicos y mineralógicos ocurridos. No obstante, como lo que se pretendía en esta primera campaña de toma de muestras era poner a punto los métodos de campo y de laboratorio, se tomaron muestras finalmente en ambos lugares, pero asumiendo casi con certeza que La Torerera no ofrecía gran interés en comparación con otras balsas que habían sido reconocidas, entre ellas la seleccionada en Mina María Luisa.

## **6. ENSAYOS DE LABORATORIO**

Como ya se mencionó, se ha tratado de conseguir el protocolo analítico más adecuado a las características de estas muestras, incluyendo un método de extracción secuencial en siete fracciones propuesto por Dold y Fontboté en 2001. Por otro lado, se han seguido otras recomendaciones tomadas de la bibliografía para la caracterización física, química y mineralógica de los residuos y, en particular, el ya mencionado informe emitido por la empresa AITEMIN, en el que se recoge la propuesta de **PROGRAMA METODOLÓGICO PARA LA IDENTIFICACIÓN DE ESPECIES MINERALES GENERADAS POR ALTERACIÓN EN DEPÓSITOS DE LODOS MINEROS**.

### **6.1. CARACTERIZACIÓN FÍSICA**

El análisis granulométrico se realizó, sobre una parte de cada muestra, directamente en los laboratorios del IGME. Después del secado de la muestra a 40° C, se realizó un corte granulométrico a 2 mm. La fracción menor de 2mm se dispuso para una caracterización mineralógica.

La fracción correspondiente a partículas de tamaño superior a 2 mm (elementos gruesos) fue pesada en balanza, determinándose posteriormente el porcentaje de elementos gruesos en relación al peso total de la muestra. El análisis granulométrico



completo se llevó a cabo por tamizado (2-0,063 mm), y por procedimientos basados en la sedimentación (0,063-0,002 mm) en un Analizador Seddigraph 5100.

En el Departamento de Química Agrícola, Geología y Geoquímica de la Universidad Autónoma de Madrid se midió de nuevo el color Munsell de las muestras secas y homogeneizadas. La medida del color Munsell, tanto en húmedo como en seco, es un aspecto importante, pues los colores también pueden orientar sobre los tipos de minerales presentes, aunque con claras limitaciones.

## **6.2. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA**

En el Departamento de Química Agrícola, Geología y Geoquímica de la Universidad Autónoma de Madrid, con el apoyo del Servicio Interdepartamental de Investigación de la misma Universidad Autónoma (SIDI), se llevaron a cabo la medida del pH en pasta saturada, los ensayos de extracción secuencial y el procedimiento *Acid-Base Accounting*.

Previamente, las muestras fueron secadas al aire y pesadas en balanza. Posteriormente fueron trituradas suavemente para deshacer los grumos o terrones, pasadas por un tamiz de 2 mm, rehomogeneizadas y conservadas en recipientes cerrados de polietileno.

### **6.2.1. Determinación de pH en pasta saturada.**

El extracto de saturación es obtenido a partir de filtrado con succión de la pasta saturada. El extracto de saturación es la menor dilución posible compatible con extracción cómoda. En dicho extracto se pueden obtener diversas medidas, entre ellas el pH y la conductividad eléctrica.

El punto de saturación se obtiene cuando la totalidad de los espacios porosos están ocupados por agua. La pasta saturada se prepara agregando agua destilada a las muestras de suelo o material granular fino y agitando con una espátula. De vez en



cuando la muestra debe consolidarse golpeando el recipiente con cuidado sobre la mesa de trabajo. La pasta, al saturarse, brilla por la reflexión de la luz, fluye ligeramente si se inclina el recipiente y se desliza fácilmente de la espátula, excepto en el caso de muestras con alto contenido en arcilla. La pasta no debe acumular agua en la superficie, perder brillo o endurecerse. Una vez formada, es posible obtener el extracto de saturación, sobre el que se puede medir el pH, aunque en este caso se determinó en la propia pasta, sumergiendo el electrodo de pH hasta valor constante. Se utilizó un pH-metro Thermo-Orion 720 A+.

### **6.2.2. Procedimiento *Acid-Base Account***

La Contabilidad Acido-Base (*Acid-Base Account*) clásica, realizada sobre rocas molidas, suelos o residuos mineros, realiza un balance entre dos valores:

- Capacidad de generación potencial de acidez (AP).
- Capacidad de neutralización potencial (NP).

La medida de la capacidad de generación de acidez es el aspecto más clave y el más discutido hasta hoy. Normalmente se asume que el elemento más importante a la hora de producir acidez es el S en forma de disulfuro de hierro (pirítico), pero también intervienen otras formas de azufre. Asumir que todo el proceso completo de oxidación del azufre pirítico de un material se va a producir implica aceptar que se está contando con la máxima capacidad de generación de acidez del mismo debida a los sulfuros presentes. La presencia de sulfatos como yeso, jarosita, etc., o la existencia de materia orgánica conteniendo azufre, daría lugar a que la estimación de la máxima capacidad de generación de acidez a través del S total fuera excesivamente alta. En tales casos, la determinación del S pirítico puede ser más fiable para evaluar la acidez potencial

El otro concepto clave en el método *Acid-Base Account* es el de neutralización potencial (NP), el cual evalúa el conjunto de materiales capaces de neutralizar la acidez que pudiera generarse por oxidación de los sulfuros. El cálculo de la capacidad de neutralización potencial de todos los materiales presentes, susceptibles de poseer poder



neutralizante de la acidez generada, se evalúa siguiendo un método clásico, más o menos modificado. La capacidad de neutralización potencial se expresa como porcentaje equivalente de carbonato cálcico, o como toneladas de carbonato cálcico por cada mil toneladas de material (multiplicando por diez el valor del %). El balance final se establece restando los valores de acidez y capacidad de neutralización potencial.

Para la obtención de los parámetros del análisis *Acid-Base Account* se realizaron varios tipos de ensayos, buscando los mejores resultados sobre este tipo de materiales.

○ ***Determinación de contenidos totales de C, N, H, S.***

Se efectuó mediante microanálisis elemental. Esta técnica se basa en la oxidación total de la muestra por una combustión instantánea y completa que transforma la muestra en productos de combustión ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ), los cuales son posteriormente medidos mediante sensores individuales y selectivos para cada compuesto. El análisis fue realizado mediante un Analizador Elemental Leco CHNS-932. El objetivo del ensayo era encontrar el valor de azufre total de las muestras sobre una base segura, aunque, de paso, se obtiene la medida de los otros elementos

○ ***Determinación del porcentaje de Azufre-Sulfato***

Se determinó siguiendo el método propuesto por Dold y Fontboté (2002), consistente en una extracción con disolución de oxalato amónico 0'2 M tamponada a pH 3'0, durante dos horas en baño de agua a temperatura de 80°C y agitación ocasional. Con dicho procedimiento se consigue disolver sulfatos tales como jarosita, schwertmannita y yeso.

A su vez, la determinación instrumental de sulfatos en el extracto fue realizada mediante dos métodos:

- Cromatografía iónica
- Fluorescencia de rayos X





A partir de los datos correspondientes a S-sulfato y S-total es posible determinar, por diferencia los porcentajes de S-pirítico.

○ ***Determinación de S-pirítico por método de oxidación.***

La cuantificación de la acidez potencial a partir del contenido total en azufre puede considerarse precisa si todo el azufre está presente formando parte de mineral pirítico. La presencia de sulfatos como yeso o jarosita, o la existencia de materia orgánica conteniendo azufre, daría lugar a que la estimación de la máxima capacidad de generación de acidez a través de S total fuera excesivamente alta. En tales casos, un método que fuera capaz de la determinación del S pirítico podría ser más útil para evaluar la acidez potencial. Buscando alternativas de medida, se utilizó el procedimiento propuesto por Sobek *et al.*, (1987), basado en la oxidación con agua oxigenada de los minerales piríticos presentes en las muestras, con posterior valoración potenciométrica del ácido producido en el proceso de oxidación de los sulfuros.

○ ***Capacidad de Neutralización Potencial.***

Se determina la cantidad de bases con capacidad de neutralización de la acidez, incluidos los carbonatos presentes en el material bajo estudio, tratando la muestra con un exceso de ácido clorhídrico de concentración normalizada, según metodología propuesta en Sobek *et al.* (1978). La muestra y el ácido son calentados para asegurar que se completa la reacción entre ácido y sustancias neutralizantes. Al final se obtiene el equivalente en carbonato cálcico de la muestra por determinación de la cantidad de ácido consumido, valorando con disolución estandarizada de hidróxido sódico. Los resultados se expresan en t CO<sub>3</sub>Ca equivalente/1000 t de material.

### **6.2.3. Procedimiento de Extracción Secuencial de elementos traza.**

Algunas de las extracciones secuenciales usadas normalmente en residuos mineros intentan discernir las siguientes fases de especiación para los metales pesados o elementos traza presentes:



- Solubles en agua
- De intercambio catiónico
- Ligados a carbonatos
- Asociados a óxidos amorfos de hierro y manganeso
- Ligados a óxidos de hierro cristalinos
- En forma de sulfuros metálicos
- Residuales, o formando parte de silicatos.

En ocasiones, una digestión completa suele ser elegida para el paso final de la extracción secuencial, utilizando una mezcla de ácidos concentrados (fluorhídrico-perclórico-nítrico-clorhídrico). Teóricamente, esta mezcla disolverá la totalidad de los minerales con silicatos, óxidos y sulfatos que se encuentran en los materiales de estudio.

Se ha realizado un procedimiento de extracción secuencial en siete fracciones propuesto por Dold y Fontboté (2002). La secuencia de extracción en siete pasos propuesta por dichos autores ha sido ampliamente utilizada en sus trabajos sobre lodos mineros y en otros. Los pasos son los siguientes:

- Fracción I: Agua destilada (30 ml por 1 g de muestra, agitando durante una hora a temperatura ambiente): se disuelven el yeso y las sales metálicas solubles en agua como calcantita o pickeringita.
- Fracción II: Acetato amónico 1M a pH 4'5, agitando durante dos horas a temperatura ambiente: se extrae la fracción de cambio y la ligada a carbonato cálcico.
- Fracción III: Oxalato amónico 0'2 M, a pH 3, agitando durante una hora en oscuridad: disuelve completamente oxihidróxidos e hidroxisulfatos de Fe (III) tales como schwertmannita y ferrihidrita de dos líneas.
- Fracción IV: Oxalato amónico 0'2 M, a pH 3, en baño de agua a 80° C, agitando durante dos horas: disuelve todos los minerales secundarios de Fe(III).



- Fracción V: Agua oxigenada al 35% en baño de agua durante una hora: se disuelven la materia orgánica y los sulfuros supergénicos de cobre (covellina y calcosina).
- Fracción VI: Ácido clorhídrico y clorato potásico, seguido de ebullición con ácido nítrico 4M: se disuelven los sulfuros primarios.
- Fracción VII: Mezcla de ácidos clorhídrico, fluorhídrico, nítrico y perclórico, para atacar los contenidos residuales en silicatos, en digestor abierto sobre placa calefactora.

Aunque no se realizaron medidas estandarizadas de contenidos totales (normalmente realizados atacando con mezclas de ácidos fuertes, durante periodos prolongados y con apoyo de calor o microondas), se considera que la suma de las siete fracciones debe ser una buena aproximación a dichos contenidos totales. Dold (1999) encuentra que la suma de todas las fracciones de la extracción secuencial se ajusta bastante a la medida de los contenidos obtenidos con digestión por ácidos clorhídrico, nítrico, perclórico y fluorhídrico en muestras semejantes.

Los elementos de interés fueron determinados en todos los extractos obtenidos en cada etapa del fraccionamiento químico de las muestras mediante ICP-MS en un equipo Elan 6000 Perkin-Elmer Sciex, con autosampler AS91, en el SIDI de la Universidad Autónoma de Madrid. La espectrometría de plasma acoplado inductivamente con detección de masas (ICP-MS) es enormemente valiosa para la detección multielemental simultánea de elementos en rangos de concentración muy bajos, por lo que fue la técnica elegida inicialmente.

Los elementos de interés, según se dedujo de la revisión realizada sobre algunos trabajos, y teniendo en cuenta que no se persigue un diagnóstico legal sobre contaminación por elementos traza, fueron: Al, As, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Se, Sb, Sn, Tl, Zn y U. Sin embargo, como es sabido, las técnicas analíticas multielementales y automatizadas son capaces de aportar datos de más elementos (hasta 51 en las medidas realizadas en el SIDI).



### **6.3. CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA**

Se requirió una caracterización mineralógica de las muestras de residuos en la fracción inferior a 2 mm. Se advirtió que, al tratarse de residuos con previsibles contenidos en pirita que han estado expuestos durante años a la intemperie, cabe la posibilidad de la existencia de minerales secundarios de baja cristalinidad. Por ello, se planteó que podía ser necesaria una combinación de métodos tales como: métodos ópticos, difracción de rayos X de la muestra completa, difracción de rayos X de muestra orientada sobre la fracción menor de 2  $\mu\text{m}$ , difracción de rayos X diferencial con tratamiento mediante oxalato amónico, etc. Finalmente, sólo fue realizado un análisis cualitativo por Difracción de Rayos X sobre polvo cristalino con un equipo Philips PW-1700, provisto de tubo de cobre, monocromador de grafito y rendija automática. La identificación de las especies se realizó con el Software X'Perl y la base de datos ICDD. Se ha realizado un barrido entre los valores 2 a 62° de  $2\theta$

## **7. RESULTADOS**

### **7.1. CARACTERIZACIÓN FÍSICA**

En el **ANEXO II** se muestran los resultados de los análisis de caracterización granulométrica de las muestras. En la **tabla VII** se exponen los valores de algunos parámetros descriptivos derivados del estudio de las curvas granulométricas.

En primer lugar, es de destacar el elevado contenido en elementos gruesos ( $>2$  mm) en las muestras tomadas en La Torerera. Estos resultados son aparentemente representativos del depósito de residuos, a la luz de lo observado en campo. El hecho de encontrar elementos gruesos a todas las profundidades de muestreo puede ser indicativo de una profunda mezcla de materiales hecha por la maquinaria empleada en las labores de descompactado. La muestra inferior (TO-1-4) es básicamente una masa de pizarras



fragmentadas del fondo rocoso donde se ubicó el depósito, con residuos mineros contenidos en los intersticios.

Sin embargo, las muestras procedentes de Mina María Luisa son claramente lodos mineros limpios. La muestra NA-1-5 contiene un pequeño porcentaje de elementos gruesos que no son otra cosa que fragmentos de una película endurecida de óxidos-hidróxidos de hierro (color 5YR 4/4), que se encuentra recubriendo una grieta, e indica posiblemente el máximo grado de oxidación alcanzado en muestras relativamente profundas, favorecido por la entrada de agua y aire a través de la grieta en cuestión.

**Tabla VII.** Parámetros deducidos a partir de las curvas granulométricas.  $d_{10}$  representa el diámetro de malla (mm) que permite el paso de sólo el 10% de la muestra.  $d_{50}$  representa el diámetro de malla (mm) que permite el paso del 50% de la muestra.  $d_{90}$  representa el diámetro de malla (mm) que permite el paso del 90% de la muestra.

MUESTRA	$d_{10}$	$d_{50}$	$d_{90}$	< 0,25mm (%)	% ARENA (0,06-2mm)	%LIMO (0,002-0,06mm)	% ARCILLA (<0,002mm)
NA-1-1		0,0039	0,094	99,53	17,78	39,96	42,26
NA-1-2		0,0021	0,040	99,83	7,55	44,93	47,52
NA-1-3		0,0040	0,110	99,27	21,72	38,44	39,84
NA-1-4		0,0050	0,090	94,60	13,20	54,77	32,03
NA-1-5		0,0039	0,053	97,73	7,46	58,02	34,52
NA-1-6	0,003	0,0760	0,260	88,44	55,12	37,79	7,09
NA-1-7	0,009	0,1300	0,310	82,29	73,47	22,84	3,69
TO-1-0		0,0025	0,040	94,08	8,58	46,39	45,03
TO-1-1		0,0020	0,020	93,97	8,85	40,05	51,10
TO-1-2		0,0027	0,120	91,61	11,76	45,27	42,97
TO-1-3		0,0034	0,580	85,47	19,55	46,66	33,79
TO-1-4		0,0039	0,600	85,19	17,82	47,42	34,76

Las muestras estudiadas tienen un elevado contenido en granos de tamaño menor a 0,25 mm. Se ha señalado que dicho valor indica el límite superior de la fracción granulométrica de residuos mineros que contribuye significativamente a la generación de acidez y alcalinidad, y es, presumiblemente, la que tiene mucha mayor influencia en los procesos de alteración, en comparación con las fracciones de mayor grosor.



Algunos de los descriptores mostrados en la **tabla VII** han sido empleados para estimar la conductividad hidráulica (Cerato, 2003). Una de las fórmulas empleadas es la clásica fórmula de Hazen:

$$K = C_{\text{HAZEN}} d_{10}^2$$

Donde:

$K$  = conductividad hidráulica (cm/seg)

$d_{10}$  = tamaño de grano efectivo (mm)

$C_{\text{HAZEN}}$  = coeficiente de Hazen

Esta relación ha probado ser muy exacta para diversos tipos de lodos de flotación de minería metálica. Proporciona la permeabilidad de las capas individuales, mas no necesariamente del depósito como un todo, pues ésta depende de la interestratificación. La permeabilidad de los depósitos interestratificados de lodos arenosos y lodos finos es gobernada por las arenas, debido a la interconexión de los estratos más permeables y las zonas que proporcionan vías que controlan la infiltración. Esta fórmula hace uso de  $d_{10}$  (diámetro de malla (mm) que permite el paso de sólo el 10% del material). Observando las curvas granulométricas obtenidas, y salvo para las muestras NA-1-6 y NA-1-7, se comprueba que no es posible realizar este cálculo, como consecuencia de que las medidas realizadas en los laboratorios del IGME se limitan a obtener la distribución granulométrica hasta el tamaño 0'002 mm, es decir, es posible conocer la fracción inferior a ese tamaño pero no su distribución, lo que, como consecuencia de la finura del material, deja sin posibilidad de estimar el parámetro  $d_{10}$ . No obstante, no es demasiado importante establecer la conductividad hidráulica empleando esta formulación, pues no pasaría de ser orientativa, en tanto no se contrastara con datos de campo tomados *in situ*.

Sería posible, sin embargo, evaluar la conductividad mediante la fórmula de Shepherd:

$$K = C_{\text{SHEPHERD}} d_{50}^j$$



Donde:

$K$  = conductividad hidráulica (cm/seg)

$d_{50}$  = tamaño de grano medio (mm)

$C_{SHEPHERD}$  = coeficiente de Shepherd

Exponente entre  $1.5-2.0$

Los valores obtenidos al aplicar esta última expresión serían igualmente orientativos, por lo que el cálculo de la expresión no añadiría información suplementaria al mero conocimiento del parámetro  $d_{50}$ .

Observando los valores expresados en la **tabla VII**, se puede afirmar que las muestras procedentes de La Torerera son básicamente una mezcla dominada por la arcilla y el limo en proporciones más o menos semejantes, si bien, al ir alcanzando profundidad, se aprecia una disminución en el contenido en arcilla y un aumento en el de la arena. Los cambios en contenidos de las diferentes fracciones a diferentes profundidades pueden ser reflejo de las condiciones de vertido en ese punto a lo largo del tiempo (interestratificación derivada de las variaciones de las líneas de energía del agua en movimiento). Con un solo sondeo de tan corta profundidad no es posible asegurar nada más que existe una ligera tendencia a que las capas profundas sean más arenosas y que ello pueda ser debido a las condiciones de vertido. No obstante, también cabe la posibilidad de que muchos de los granos de tamaño arena que inicialmente se vertieron en ese punto se hayan alterado (oxidado), generando nuevos minerales de tamaño de grano menor. Este hecho se aprecia mejor en las capas superiores que han estado más expuestas a la oxidación. Esta teoría, que es difícil de confirmar en La Torerera con tan pocos datos, cobra mucha más credibilidad a la luz de los resultados obtenidos en Mina María Luisa, a pesar de tratarse de un único sondeo corto. En él, las diferencias granulométricas observadas a media altura dentro de la zona oxidada (por ejemplo entre las muestras NA-1-3 y NA-1-5) pueden ser debidas a las condiciones de vertido originales, pero el enorme salto de contenido en arena, observado a partir del límite en el que empiezan a aparecer colores grises oscuros, parece indicar que en ese punto lo razonable sería encontrar siempre muestras muy arenosas y si no es así es porque la alteración ha dado lugar a un cambio en la granulometría de las capas oxidadas



superiores, además de modificar el quimismo y la mineralogía. Estos aspectos habrán de ser objeto de atención en la continuación del estudio.

## **7.2. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA**

### **7.2.1. Valores de pH en pasta saturada.**

Las medidas de pH obtenidas en Mina María Luisa son perfectamente concordantes con las descripciones encontradas en la literatura. Toda la zona oxidada posee valores de pH ultra-ácidos, como consecuencia de la oxidación de la pirita que originalmente estaba presente, y se aprecia una tendencia al aumento en cuanto las muestras van siendo más profundas y están menos oxidadas (ver **tabla A. 2.**, en el **ANEXO I**).

Por el contrario, en La Torerera, los resultados parecen reflejar la intervención humana. Los valores de las muestras más profundas son propios de residuos mineros oxidados, mientras que las superiores, que rozan la neutralidad, parecen responder a prácticas como el encalado, que hubiera sido realizado como acompañamiento de las labores de descompactado realizadas. Esto explicaría los elevados valores de C presentes en las muestras superiores y el descenso del contenido en carbono con la profundidad, pero siempre manteniéndose muy por encima de los niveles encontrados en Mina María Luisa. Además, las medidas de capacidad de neutralización potencial de las muestras superiores de La Torerera superaban valores de 40 e incluso 50 t CaCO<sub>3</sub> equivalente/1000 t material, siendo los valores de las muestras profundas muy inferiores, o incluso negativo en TO-1-4.

Claramente, La Torerera no parece ser una buena elección para el estudio de los procesos que de modo natural ocurren en este tipo de residuos por lo que se descartó para los sucesivos trabajos. Esto no quita que pueda ser interesante el estudio de las propiedades de estos residuos de cara a la implantación de vegetación o a la emisión de contaminantes.





### **7.2.2. Contenido en azufre y contabilidad ácido-base**

En Mina María Luisa se aprecia un aumento considerable de azufre total medido por combustión hacia las muestras más profundas (**tabla A.2.** en **ANEXO I**). Lo lógico es que originalmente toda la columna muestreada tuviera contenidos semejantes en azufre, procedente de los sulfuros presentes en los lodos, por lo que los resultados parecen indicar procesos tales como oxidación a sulfatos solubles, lavado o migración debida a la escorrentía superficial. Estos procesos entran dentro de los que tienen especial interés para el proyecto, por lo que la balsa seleccionada parece comportarse como un laboratorio al aire libre de gran interés.

Sin embargo, los resultados de La Torerera son de difícil explicación, con contenidos en azufre muy superiores en las dos capas más superficiales con respecto a las dos más profundas. Sin un conocimiento exacto de las prácticas de rehabilitación realizadas será imposible entender lo que ha podido ocurrir, incluso realizando más muestreos sobre la misma balsa.

En cuanto a la medida del azufre en forma de sulfato (**tabla A.3.**), todos los valores medidos mediante cromatografía iónica sobre el extracto con oxalato amónico no son de confianza. El método de determinación del S sulfato por cromatografía iónica presentó problemas iniciales para determinar el pico de los sulfatos ya que está próximo al del oxalato, que es el reactivo extractante. Por ello, después de una discusión sobre este problema, se decidió repetir la medida, utilizando como método instrumental final la técnica de Fluorescencia de Rayos X por reflexión Total (TXRF), sobre las muestras obtenidas en Mina María Luisa. El resultado obtenido fue claramente superior y perfectamente coherente con la medida de azufre total y el tipo de material estudiado.

Se vio también que el método de Sobek *et al.* (1987) para la determinación directa de azufre pirítico no funcionó bien. Este procedimiento requiere un pre-tratamiento de la muestra con ácido clorhídrico para eliminar cualquier presencia de materiales alcalinos que pueden interferir en el proceso de oxidación con el peróxido de hidrógeno, y un



subsiguiente lavado de la muestra acidificada con sucesivas adiciones de agua destilada hasta asegurarse de la ausencia de cloruros. Ello aumenta la posibilidad de pérdidas de material por lavado a través del filtro de las fracciones más finas del material bajo estudio, además de resultar una metodología que requiere mucho tiempo de pretratamiento de la muestra (a veces en algunas muestras más de una semana de lavados). Los datos correspondientes a S pirítico determinados según esta metodología reflejan generalmente unos contenidos muy inferiores a los obtenidos mediante diferencia entre los contenidos de S total y S sulfato. Teniendo en cuenta la problemática en la fase experimental antes comentada, parece ponerse de manifiesto que la metodología de determinación de S pirítico siguiendo este método de oxidación no parece adecuada para este tipo de muestras.

Considerando todo lo dicho, sólo se supusieron fiables los resultados de contenido en azufre pirítico obtenidos para las muestras de Mina María Luisa, por lo que sólo se calculó la contabilidad ácido-base de dichas muestras (**tabla VIII**), utilizando el valor de 62'5 como factor de conversión entre %Spirítico y  $t\text{CO}_3\text{Ca}/1000$  t material (Dold, 1996). Puede verse que, a pesar del bajo pH de las muestras de la zona oxidada, todavía es esperable una generación de acidez añadida a partir de las mismas (capacidad neta de neutralización potencial negativa), y que si el frente de oxidación sigue profundizando con el tiempo, se seguirán generando importantes cantidades de acidez.

**Tabla VIII.** Contabilidad Ácido–Base de las muestras tomadas en Mina María Luisa. AP es la capacidad de generación de acidez calculada a partir del %Spir., NP es la capacidad de neutralización potencial medida y NNP es la capacidad neta de neutralización potencial.

<b>MUESTRA</b>	<b>%Spir.</b>	<b>AP (tCO<sub>3</sub>Ca/1000 t material)</b>	<b>NP (tCO<sub>3</sub>Ca/1000 t material)</b>	<b>NNP (tCO<sub>3</sub>Ca/1000 t material)</b>
<b>NA 1-1</b>	0.12	7.5	-3.9	-11.4
<b>NA 1-2</b>	0.21	13.1	-6.7	-19.8
<b>NA 1-3</b>	0.10	6.25	-4.9	-11.2
<b>NA 1-4</b>	0.38	23.8	-7.3	-31.1
<b>NA 1-5</b>	1.03	64.4	-12.1	-76.5
<b>NA 1-6</b>	7.39	461,9	-2.1	-464.0
<b>NA 1-7</b>	10.22	638,8	+0.3	-638.5

### **7.2.3. Resultados del procedimiento de Extracción Secuencial de elementos traza.**

Los resultados de la medida de contenidos en elementos traza (en mg/kg) obtenidas en las diferentes fracciones se muestran en las tablas finales del **ANEXO I**. Puede observarse cómo los niveles de elementos medidos en Mina María Luisa son, a primera vista, coherentes con el tipo de residuo estudiado y con los teóricos procesos de alteración ocurridos. Esto no ocurre en La Torerera, lo que puede ser debido a las intervenciones posteriores. Por ejemplo, llama mucho la atención que los niveles de elementos solubles de la muestra más inferior (fragmentos de pizarras manchadas) son superiores a los de las muestras superiores, lo que puede ser debido a aportes de caliza incorporada con labores profundas, o a posibles fenómenos de movilización hacia la zona inferior de la estructura. En Mina María Luisa, el Fe aparece de modo importante en la fracción IV, asociado a minerales secundarios tipo jarosita en las muestras oxidadas, mientras que en las más reducidas aparece ligado a los sulfuros (fracción VI). Este comportamiento lógico no se da tan claramente en La Torerera, en la que aparentemente queda una importante proporción de sulfuros. En Mina María Luisa, los elementos formadores de oxianiones (As, Mo) aparecen retenidos fundamentalmente en



fracciones asociadas a oxihidróxidos de Fe, mediante procesos de adsorción favorecidos por el bajo pH en las muestras más oxidadas, lo que no ocurre de forma tan clara en La Torerera.

La comprensión correcta de las diferencias encontradas entre las distintas fracciones exige que se estudien más sondeos ubicados en nuevas posiciones dentro de una misma balsa, para no correr el riesgo de asignar un determinado comportamiento a los residuos depositados en base a lo observado en un sólo punto. Se plantea como interesante la continuación de los trabajos de muestreo en Mina María Luisa y el descarte definitivo de La Torerera.

En cuanto a las implicaciones ambientales, especialmente debidas a los contenidos de elementos potencialmente tóxicos de las muestras más superficiales, sólo es posible emitir juicios mediante la comparación de los resultados totales con referencias básicas propias de suelos en general o suelos de la zona. En Mina María Luisa los valores de elementos totales medidos en superficie superan los niveles de fondo establecidos para la zona Ossa-Morena (Junta de Andalucía, 2004) en lo que respecta al As, Co, Cu, Pb y Zn. En La Torerera ocurre exactamente igual con respecto a los niveles de fondo de la zona Sudportuguesa (Junta de Andalucía, 2004), llamando poderosamente la concentración total de arsénico en la muestra más superficial, y remarcando los posibles niveles peligrosos de Sb, Sn y Tl. Sin embargo, los contenidos solubles, salvo en algún elemento, son en general bajos en ambos casos. No es posible emitir juicios a este respecto, pues no existen en la bibliografía referencias comparables, por lo que, en lo sucesivo, puede ser interesante continuar los trabajos añadiendo la toma de muestras de suelos del entorno y muestras superficiales compuestas (que permitan una caracterización de las superficies de las balsas), y realizando además algún otro tipo de extracción comunmente utilizada.



### **7.3. CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA**

En la **tabla A. 4.** del **ANEXO I** se recogen los resultados de la caracterización mineralógica realizada. Se aprecia en las muestras procedentes de Mina María Luisa un claro dominio del cuarzo, acompañado en las muestras más profundas por silicatos (anfíbol y micas). Aparecen algunos minerales extraños tales como la brushita  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Los minerales pertenecientes al grupo de las jarositas se identifican bien, siendo la natrojarosita el mineral dominante en las capas superiores de La Torerera. La jarosita suele aparecer en ambientes de muy bajo pH y elevada concentración de azufre, como producto de oxidación de la pirita. También se ha identificado yeso en las capas superiores de Mina María Luisa.

Se revisando las puntas de los difractogramas buscando otros minerales típicos de los productos de oxidación de la pirita sin llegar a conclusiones claras. Este tipo de minerales posee a veces baja cristalinidad por lo que resta la duda de si hubieran podido ser detectados con un protocolo de trabajo en la difracción de rayos X diferente.

### **8. CONCLUSIONES**

1. En coordinación con los laboratorios implicados, pertenecientes a la Universidad Autónoma de Madrid, se han realizado las siguientes actividades:
  - Puesta a punto del método analítico apropiado para este tipo de muestras. Para ello se han trabajado en muestras representativas de suelos mineros, escombreras de minas, eflorescencias y lodos piríticos, en las que se ha tratado de conseguir el protocolo analítico más adecuado a las características de estas muestras, tomando como base el método de extracción secuencial químico en siete fracciones propuesto por Dold y Fontboté (2001).
  - Planificación de las condiciones experimentales más idóneas para la determinación instrumental de los elementos en los extractos obtenidos por



extracción secuencial. Esta tarea se realizó en colaboración con el personal responsable del Servicio de Espectrometría de ICP-MS del SIDI de la Universidad Autónoma. Posteriormente se pasó a la fase de medida de concentraciones de elementos en el citado Servicio.

2. Se considera interesante continuar con el estudio de los residuos de la balsa seleccionada en Mina Maria Luisa y abandonar la elegida en La Torerera.
3. El método de muestreo mediante apertura de calicatas para la toma de muestras en las capas superiores previsiblemente oxidadas es ideal. La continuidad de los muestreos en capas por debajo de un metro se planteará mediante el empleo de un tomamuestras de suelo tipo “COBRA”, disponible en el IGME, que sustituirá en periodo de pruebas a la contratación de una empresa de sondeos geotécnicos, que era lo planteado inicialmente. Esto, a la vista del tipo de material a extraer, se considera perfectamente posible, si bien será necesario coordinar las salidas al campo con un mínimo de tres personas para el manejo del aparato.
4. El análisis cuantitativo de elementos mayores tales como C, N, H, S y O se realizará normalmente mediante la combustión de las muestras a alta temperatura (de 950 a 1100°C). Con ello se consigue convertir los compuestos de dichos elementos en gases simples ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{SO}_2$ ) los cuales son separados y medidos. Los aparatos empleados para la realización de estas mediciones se denominan analizadores elementales. Se ha comprobado que, en el tipo de materiales que nos ocupa, tanto por comodidad como por exactitud, se recomienda la medida del contenido total en S empleando este tipo de analizadores.
5. Se pondrá especial cuidado en observar si los procesos de oxidación de los residuos tienen como consecuencia un cambio en la granulometría además de los previsibles cambios en las características químicas y mineralógicas.



6. La medida del azufre en forma de sulfato, se realizará mediante una extracción con oxalato amónico y posterior medida utilizando como método instrumental final la técnica de Fluorescencia de Rayos X por reflexión Total (TXRF).
7. El azufre pirítico se obtendrá por diferencia entre la medida de azufre total y la anterior medida de azufre sulfato.
8. El método de extracción secuencial utilizado parece funcionar perfectamente en el tipo de muestras analizadas.
9. Interesará continuar los trabajos añadiendo la toma de muestras de suelos del entorno y muestras superficiales compuestas (que permitan una caracterización de las superficies de las balsas), y realizando además algún otro tipo de extracción de las comunmente utilizadas en caracterización de la toxicidad de residuos (extracción con citrato sódico, EDTA o pruebas del tipo TCLP).
10. Puede ser necesario modificar el protocolo corriente de análisis mineralógico de los laboratorios del IGME, de modo que mejoren las posibilidades de visualizar minerales de tipo oxihidróxido e hidroxisulfato de baja cristalinidad. Para ello, la difracción de rayos X para el reconocimiento de este tipo de muestras, que normalmente se realiza con aparatos que emplean radiación  $\text{Cu K}\alpha$  o  $\text{Co K}\alpha$  (tubo de Cu o de Co) con monocromador de grafito con filtro de Ni, puede realizarse sobre muestra pulverizada (fracción inferior a 4 mm), escaneando en el rango de  $2\theta$  comprendido entre  $3\text{-}5^\circ$  hasta  $65\text{-}70^\circ$  en pasos de  $0'02^\circ$  a  $0'025^\circ$ . Para minerales de baja cristalinidad puede ser necesario también aumentar el tiempo de conteo por cada posición, hasta 20 segundos o incluso hasta dos minutos según lo divulgado en algunos trabajos.



## **ANEXO I. RESULTADOS DE LOS ANÁLISIS DE LABORATORIO.**





En las sucesivas tablas se muestran los resultados analíticos obtenidos sobre la primera tanda de muestras con objeto de evaluar y definir los procedimientos de laboratorio más adecuados para alcanzar los objetivos del proyecto. Al final se reproducen las páginas del informe de laboratorio correspondientes a la caracterización granulométrica.

**Tabla A.1.** Contenido en elementos mayores y menores de 2 mm, y medida de la densidad real de las partículas menores de 0,063 mm.

MUESTRA	<2 mm (%)	>2mm (%)	Densidad real (g/cm <sup>3</sup> )
NA-1-1	100'00	0'00	2'71
NA-1-2	100'00	0'00	2'74
NA-1-3	100'00	0'00	2'71
NA-1-4	100'00	0'00	2'76
NA-1-5	94'59	5'41	2'70
NA-1-6	100'00	0'00	2'96
NA-1-7	100'0	0'00	3'02
TO-1-0	97'61	2'39	2'71
TO-1-1	95'23	4'77	2'74
TO-1-2	93'80	6'20	2'73
TO-1-3	85'09	14'91	2'65
TO-1-4	58'72	41'28	2'67

**Tabla A. 2.** Valores de pH medido en pasta saturada y contenidos en S, C, H, y N totales medidos por combustión total.

MUESTRA	pH	%S	%C	%H	%N
NA-1-1	2.97	2.445	0.105	0.65	0.030
NA-1-2	2.81	2.325	0.045	0.77	0.020
NA-1-3	2.94	2.020	0.035	0.59	0.020
NA-1-4	3.10	1.705	0.055	0.83	0.020
NA-1-5	2.62	2.743	0.043	0.92	0.033
NA-1-6	3.45	7.920	0.023	0.45	0.010
NA-1-7	4.60	10.610	0.003	0.37	0.007
TO-1-0	7.11	5.440	2.080	1.21	0.220
TO-1-1	7.30	6.520	1.687	1.27	0.213
TO-1-2	6.52	4.780	0.985	1.01	0.175
TO-1-3	4.02	1.140	0.420	0.53	0.125
TO-1-4	3.14	1.190	0.410	0.59	0.130



**Tabla A. 3.** Valores de azufre total por oxidación, de azufre en forma de sulfatos (Sulfato) y de azufre pirítico (Spir.) obtenidos por los diferentes métodos empleados. Los valores de azufre total se consideran correctos. Sulfato (1): medido por cromatografía iónica sobre extracto con oxalato amónico. Sulfato (2) medido por fluorescencia de rayos X sobre extracto con oxalato amónico. Spir.(1): obtenido como diferencia entre el azufre total y el valor de azufre sulfato medido por cromatografía [Sulfato(1)]. Spir.(2): obtenido como diferencia entre el azufre total y el valor de azufre sulfato medido por fluorescencia de rayos X [Sulfato(2)]. Spir. (3) medido por el método de Sobek *et al.*, (1987), mediante oxidación con agua oxigenada.

MUESTRA	%Stotal	%Sulfato(1)	%Sulfato(2)	%Spir.(1)	%Spir.(2)	%Spir. (3)
NA 1-1	2.445	0.406	2.32	2.039	0.12	0.17
NA 1-2	2.325	0.177	2.11	2.148	0.21	0.13
NA 1-3	2.020	0.123	1.92	1.897	0.10	-
NA 1-4	1.705	0.183	1.32	1.522	0.38	0.10
NA 1-5	2.743	0.177	1.71	2.566	1.03	0.11
NA 1-6	7.920	0.156	0.53	7.764	7.39	0.49
NA 1-7	10.610	0.173	0.39	10.437	10.22	0.47
TO 1-0	5.440	0.223		5.217		0.14
TO 1-1	6.520	0.243		6.277		0.02
TO 1-2	4.780	0.163		4.617		0.21
TO 1-3	1.140	0.117		1.023		-
TO 1-4	1.190	0.113		1.077		0.01



**Tabla A.4.** Minerales identificados sobre la fracción inferior a 0'063 mm mediante análisis cualitativo por Difracción de Rayos X sobre polvo cristalino. La identificación de las especies se realizó con el Software X'Perl y la base de datos ICDD en los laboratorios del IGME. La llamada (\*) se refiere a la posible presencia de esfalerita y/o pirita.

MUESTRA	Minerales principales	Minerales secundarios	Accesorios y trazas
NA-1-1	Cuarzo	Jarosita, clinocloro	Flogopita, brushita, yeso, albita
NA-1-2	Cuarzo	Jarosita, clinocloro, flogopita	Brushita, yeso, albita
NA-1-3	Cuarzo	Jarosita, clinocloro	Mica, yeso
NA-1-4	Cuarzo	Clinocloro, mica, jarosita	Yeso
NA-1-5	Cuarzo, clinocloro, zinnwaldita	Anfíbol, jarosita	Albita, brushita
NA-1-6	Cuarzo, clinocloro, zinnwaldita	Anfíbol, brushita	Feldespatos, yeso (*)
NA-1-7	Cuarzo, clinocloro, biotita	Albita	(*)
TO-1-0	Natrojarosita	Cuarzo	Moscovita, yeso
TO-1-1	Natrojarosita	Cuarzo	Moscovita, yeso
TO-1-2	Natrojarosita	Cuarzo	Albita, moscovita, brushita
TO-1-3	Cuarzo	Illita	Jarosita
TO-1-4	Cuarzo	Illita	Jarosita

A continuación se exponen las tablas de datos obtenidos en la extracción secuencial de las muestras. Las medidas vienen expresadas siempre en mg/kg. Las diferentes fracciones (**Frac.**), numeradas con números romanos del **I** al **VI**, se corresponden con los diferentes extractantes

- Fracción I: Agua destilada (30 ml por 1 g de muestra, agitando durante una hora a temperatura ambiente): se disuelven el yeso y las sales metálicas solubles en agua como calcantita o pickeringita.
- Fracción II: Acetato amónico 1M a pH 4'5, agitando durante dos horas a temperatura ambiente: se extrae la fracción de cambio y la ligada a carbonato cálcico.
- Fracción III: Oxalato amónico 0'2 M, a pH 3, agitando durante una hora en oscuridad: disuelve completamente oxihidróxidos e hidrosulfatos de Fe (III) tales como swertmannita y ferrihidrita de dos líneas.
- Fracción IV: Oxalato amónico 0'2 M, a pH 3, en baño de agua a 80° C, agitando durante dos horas: disuelve todos los minerales secundarios de Fe(III).



- Fracción V: Agua oxigenada al 35% en baño de agua durante una hora: se disuelven la materia orgánica y los sulfuros supergénicos de cobre (covelita y calcosina).
- Fracción VI: Ácido clorhídrico y clorato potásico, seguido de ebullición con ácido nítrico 4*M*: se disuelven los sulfuros primarios.
- Fracción VII: Mezcla de ácidos clorhídrico, fluorhídrico, nítrico y perclórico, para atacar los contenidos residuales en silicatos, en digestor abierto sobre placa calefactora.



**MINA MARÍA LUISA**

**ELEMENTOS NA-1-1**

Frac.	Be	Al	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Mo	Ag	Cd	Sn	Sb	Ba	Hg	Tl	Pb	U
1	0,00	58,40	0,00	3,14	25,20	0,02	0,00	14,40	5,51	0,00	0,00	0,00	0,10	0,03	0,00	0,04	0,51	0,13	0,00	0,31	0,02
2	0,03	54,70	0,19	0,84	164,00	0,03	1,76	6,55	1,96	0,06	0,03	0,00	0,05	0,00	0,02	0,00	22,60	0,14	0,00	0,47	0,03
3	0,00	81,80	1,04	0,39	3634,00	0,01	0,00	11,20	2,29	2,74	0,00	0,50	0,29	0,00	0,33	0,41	27,50	0,03	0,00	21,10	0,01
4	0,00	430,00	8,43	6,73	61551,00	146,00	0,87	300,00	76,20	44,60	0,05	5,65	1,14	0,11	0,79	4,43	26,80	0,00	0,33	528,00	0,05
5	0,00	6,44	2,93	1,16	26,70	0,01	0,27	26,40	3,48	0,32	0,05	0,81	0,27	0,03	0,09	0,12	30,30	0,03	0,00	23,20	0,04
6	0,31	637,00	1,77	17,20	1807,00	0,09	0,26	24,90	5,70	2,35	2,13	0,44	1,74	13,10	0,67	0,38	780,00	0,00	0,00	285,00	0,06
7	0,34	14730,00	8,89	306,00	6696,00	1,00	2,51	11,50	60,20	1,25	0,00	0,17	1,62	0,17	0,94	4,66	1175,00	0,00	0,22	11,10	0,00
<b>SUMA</b>	0,68	15998,00	23,20	335,00	73904,00	147,20	5,67	395,00	165,00	51,30	2,25	7,57	5,21	13,40	2,84	10,00	2063,00	0,33	0,55	869,00	0,21



**ELEMENTOS NA-1-2**

<b>Frac.</b>	<b>Be</b>	<b>Al</b>	<b>Cr</b>	<b>Mn</b>	<b>Fe</b>	<b>Co</b>	<b>Ni</b>	<b>Cu</b>	<b>Zn</b>	<b>As</b>	<b>Se</b>	<b>Mo</b>	<b>Ag</b>	<b>Cd</b>	<b>Sn</b>	<b>Sb</b>	<b>Ba</b>	<b>Hg</b>	<b>Tl</b>	<b>Pb</b>	<b>U</b>
<b>1</b>	0,00	74,30	0,00	13,40	0,00	0,13	0,00	16,40	89,40	0,00	0,00	0,00	0,02	0,39	0,00	0,00	0,43	0,04	0,00	0,09	0,02
<b>2</b>	0,01	70,90	0,23	1,53	153,00	0,01	21,60	13,70	10,50	0,06	0,00	0,00	0,09	0,02	0,33	0,00	17,10	0,27	0,00	3,71	0,04
<b>3</b>	0,00	181,00	2,66	0,48	7836,00	0,01	1,85	23,60	5,87	2,70	0,01	1,58	0,13	0,00	0,11	0,75	45,10	0,09	0,00	17,00	0,02
<b>4</b>	0,00	316,00	6,87	5,00	67813,00	104,00	0,78	586,00	127,00	41,70	0,35	13,70	1,49	0,04	0,85	7,71	36,50	0,00	0,43	706,00	0,03
<b>5</b>	0,00	3,78	0,65	0,42	13,80	0,00	0,19	2,43	1,34	0,12	0,96	3,66	0,13	0,00	0,05	0,00	20,50	6,13	0,00	5,03	0,02
<b>6</b>	0,27	1005,00	4,35	35,40	143,80	0,19	0,37	116,00	45,40	66,60	1,86	3,84	2,54	6,48	2,09	3,33	1202,00	0,05	0,13	843,00	0,13
<b>7</b>	0,00	2089,00	0,61	39,60	882,00	0,05	0,10	1,11	8,510	0,00	0,13	0,00	0,05	0,01	0,02	0,37	201,00	0,00	0,03	1,55	0,22
<b>SUMA</b>	0,28	3739,98	15,37	95,83	76841,60	104,39	24,89	759,24	288,01	111,18	3,31	22,78	4,45	6,94	3,45	12,16	1522,63	6,58	0,59	1576,38	0,48



**ELEMENTOS NA-1-3**

<b>Frac.</b>	<b>Be</b>	<b>Al</b>	<b>Cr</b>	<b>Mn</b>	<b>Fe</b>	<b>Co</b>	<b>Ni</b>	<b>Cu</b>	<b>Zn</b>	<b>As</b>	<b>Se</b>	<b>Mo</b>	<b>Ag</b>	<b>Cd</b>	<b>Sn</b>	<b>Sb</b>	<b>Ba</b>	<b>Hg</b>	<b>Tl</b>	<b>Pb</b>	<b>U</b>
<b>1</b>	0,00	29,60	0,00	7,00	39,50	0,09	0,00	6,76	133,70	0,01	0,04	0,00	0,00	0,71	0,01	0,00	0,74	0,11	0,00	2,25	0,01
<b>2</b>	0,01	99,00	1,17	1,59	101,00	0,02	0,09	7,97	22,60	0,02	0,00	0,00	0,12	0,10	0,00	0,02	33,40	0,34	0,00	2,14	0,03
<b>3</b>	0,00	104,00	1,49	0,51	2707,00	0,00	0,00	14,00	6,81	2,78	0,06	0,95	0,18	0,01	0,08	1,12	70,30	0,12	0,00	32,10	0,02
<b>4</b>	0,00	483,00	10,60	6,06	62365,00	0,07	0,49	376,00	131,00	26,30	0,12	6,60	2,65	0,05	0,57	7,56	15,90	0,00	0,24	633,00	0,03
<b>5</b>	0,00	30,80	3,65	0,52	113,00	0,01	0,34	42,60	8,32	0,17	0,10	0,01	0,46	0,04	0,67	0,13	7,01	0,07	0,01	821,00	0,03
<b>6</b>	0,14	1082,00	2,86	60,00	6258,00	0,06	0,38	58,40	44,00	5,53	0,18	0,00	3,55	5,29	1,60	1,39	1112,00	0,26	0,08	1772,00	0,17
<b>7</b>	0,33	12446,00	3,65	260,00	5278,00	0,36	0,46	7,48	53,10	1,11	0,00	0,00	3,87	0,04	0,09	5,52	1890,00	0,00	0,29	15,70	2,00
<b>SUMA</b>	0,48	14274,40	23,42	335,68	76861,50	0,61	1,76	513,21	399,53	35,92	0,500	7,56	10,83	6,25	3,02	15,74	3129,35	0,90	0,62	3278,19	2,29



**ELEMENTOS NA-1-4**

<b>Frac.</b>	<b>Be</b>	<b>Al</b>	<b>Cr</b>	<b>Mn</b>	<b>Fe</b>	<b>Co</b>	<b>Ni</b>	<b>Cu</b>	<b>Zn</b>	<b>As</b>	<b>Se</b>	<b>Mo</b>	<b>Ag</b>	<b>Cd</b>	<b>Sn</b>	<b>Sb</b>	<b>Ba</b>	<b>Hg</b>	<b>Tl</b>	<b>Pb</b>	<b>U</b>
<b>1</b>	0,01	126,00	0,00	3,61	30,90	0,10	0,00	56,00	201,50	0,02	0,00	0,00	0,05	1,16	0,01	0,00	0,81	0,00	0,00	1,67	0,09
<b>2</b>	0,02	142,00	0,23	1,48	146,00	0,02	0,05	27,70	38,60	0,06	0,00	0,00	0,24	0,18	0,00	0,01	11,90	0,20	0,00	5,22	0,04
<b>3</b>	0,00	342,00	4,73	0,92	14451,00	0,02	0,05	69,10	18,50	2,44	0,00	1,07	0,25	0,04	0,32	1,22	41,70	0,02	0,00	23,50	0,06
<b>4</b>	0,00	483,00	10,60	6,06	62365,00	0,07	0,49	376,00	131,00	26,30	0,12	6,28	2,65	0,05	0,57	7,66	59,00	0,24	0,00	633,00	0,03
<b>5</b>	0,00	6,09	3,15	1,56	15,60	0,00	0,28	4,83	3,17	0,07	0,75	2,28	0,17	0,04	0,15	0,00	11,20	0,01	0,01	15,20	0,04
<b>6</b>	0,21	1342,00	7,92	49,60	21751,00	0,12	0,56	174,00	80,00	39,70	1,99	1,50	3,31	3,01	1,13	3,81	770,00	0,13	0,15	603,00	0,12
<b>7</b>	0,20	16394,00	6,65	450,00	10049,00	0,63	1,27	13,60	81,00	8,67	0,05	0,12	0,87	0,06	0,86	3,77	1744,0	0,00	0,31	25,90	0,00
<b>SUMA</b>	0,44	18835,09	33,28	513,23	108808,50	0,96	2,70	721,23	553,77	77,26	2,91	11,25	7,54	4,54	3,04	16,47	2638,61	0,60	0,47	1307,49	0,38





**ELEMENTOS NA-1-5**

<b>Frac.</b>	<b>Be</b>	<b>Al</b>	<b>Cr</b>	<b>Mn</b>	<b>Fe</b>	<b>Co</b>	<b>Ni</b>	<b>Cu</b>	<b>Zn</b>	<b>As</b>	<b>Se</b>	<b>Mo</b>	<b>Ag</b>	<b>Cd</b>	<b>Sn</b>	<b>Sb</b>	<b>Ba</b>	<b>Hg</b>	<b>Tl</b>	<b>Pb</b>	<b>U</b>
<b>1</b>	0,02	685,00	0,00	12,50	67,10	1,30	0,00	224,00	3087,00	0,02	0,07	0,00	0,04	12,10	0,00	0,01	0,78	0,00	0,00	1,35	0,00
<b>2</b>	0,01	171,00	0,31	1,87	173,00	0,12	0,09	41,40	255,00	0,09	0,00	0,00	0,06	1,16	0,02	0,02	10,10	0,05	0,00	5,61	0,05
<b>3</b>	0,00	185,00	2,44	0,61	3115,00	0,02	0,02	25,00	54,60	1,81	0,06	1,21	0,34	0,60	0,37	0,57	38,30	0,00	0,00	17,80	0,07
<b>4</b>	0,00	625,00	5,98	6,47	36283,00	0,07	0,63	308,00	77,50	21,20	0,00	7,90	0,01	0,12	0,67	3,08	44,20	0,00	0,24	526,00	0,20
<b>5</b>	0,00	6,54	4,23	0,35	41,40	0,01	0,23	31,40	30,70	0,10	0,24	5,13	0,41	0,25	0,09	0,11	23,50	0,02	0,00	16,00	0,11
<b>6</b>	0,26	3229,00	8,71	49,50	21646,00	0,63	1,52	168,00	234,00	19,30	1,14	2,25	6,93	17,70	1,25	2,44	616,00	0,28	0,23	1384,00	0,34
<b>7</b>	0,79	27281,00	8,96	315,00	9766,00	0,93	2,10	16,30	131,00	2,76	0,10	0,93	0,60	0,09	1,93	6,63	1262,00	0,00	0,55	202,00	4,68
<b>SUMA</b>	1,07	32182,54	30,63	386,30	71091,50	3,08	4,59	814,10	3869,80	45,28	1,61	17,42	8,38	32,02	4,33	12,86	1994,88	0,35	1,02	2152,76	5,45



**ELEMENTOS NA-1-6**

<b>Frac.</b>	<b>Be</b>	<b>Al</b>	<b>Cr</b>	<b>Mn</b>	<b>Fe</b>	<b>Co</b>	<b>Ni</b>	<b>Cu</b>	<b>Zn</b>	<b>As</b>	<b>Se</b>	<b>Mo</b>	<b>Ag</b>	<b>Cd</b>	<b>Sn</b>	<b>Sb</b>	<b>Ba</b>	<b>Hg</b>	<b>Tl</b>	<b>Pb</b>	<b>U</b>
<b>1</b>	0,01	38,20	0,00	5,73	29,90	1,67	0,00	474,00	2617,00	0,09	0,00	0,00	0,00	9,23	0,00	0,07	0,93	0,00	0,01	84,00	0,08
<b>2</b>	0,01	315,00	2,73	0,79	355,00	0,15	2,81	104,00	206,00	1,68	0,00	0,00	0,00	0,99	0,02	0,91	20,60	0,00	0,00	1142,00	0,09
<b>3</b>	0,00	554,00	5,73	0,73	2401,00	0,07	0,13	296,00	95,30	10,70	0,00	0,18	0,00	0,20	0,87	5,28	9,27	0,00	0,00	578,00	0,07
<b>4</b>	0,00	1036,00	2,89	13,20	3982,00	0,20	0,50	407,00	151,00	6,02	0,00	0,00	0,00	0,19	0,34	1,98	34,40	0,00	0,02	616,00	0,17
<b>5</b>	0,00	42,60	0,46	14,20	1151,00	4,69	0,99	2025,00	7859,00	0,19	0,45	0,00	0,00	34,90	0,10	0,06	0,56	0,00	0,00	35,00	0,13
<b>6</b>	0,11	2898,00	3,81	62,90	29362,00	5,00	1,09	985,00	16102,00	15,20	1,15	16,60	8,87	73,50	0,29	4,55	107,00	3,77	0,20	508,00	0,67
<b>7</b>	25,80	24979,00	4,70	253,00	6843,00	0,60	1,24	25,40	274,00	1,56	0,25	3,04	0,96	0,82	1,52	2,27	962,00	0,00	0,26	172,00	4,90
<b>SUMA</b>	25,92	29862,80	20,32	350,55	44123,90	12,38	6,76	4316,40	27304,30	35,44	1,85	19,82	9,83	119,83	3,14	15,12	1134,76	3,77	0,49	3135,00	6,11



**ELEMENTOS NA-1-7**

<b>Frac.</b>	<b>Be</b>	<b>Al</b>	<b>Cr</b>	<b>Mn</b>	<b>Fe</b>	<b>Co</b>	<b>Ni</b>	<b>Cu</b>	<b>Zn</b>	<b>As</b>	<b>Se</b>	<b>Mo</b>	<b>Ag</b>	<b>Cd</b>	<b>Sn</b>	<b>Sb</b>	<b>Ba</b>	<b>Hg</b>	<b>Tl</b>	<b>Pb</b>	<b>U</b>
<b>1</b>	0,00	6,45	0,00	2,21	6,81	4,02	0,99	9,07	1825,00	0,00	0,00	0,00	0,00	17,60	0,00	0,05	0,54	0,00	0,02	70,40	0,00
<b>2</b>	0,01	406,00	1,160	0,49	362,00	1,27	0,84	42,80	803,00	0,94	0,03	0,00	0,00	10,80	0,02	0,66	20,50	0,00	0,00	1918,00	0,00
<b>3</b>	0,01	645,00	3,14	0,69	1826,00	1,14	0,67	271,00	877,00	4,01	0,00	0,00	0,00	7,03	0,27	2,22	7,95	0,00	0,00	1079,00	0,39
<b>4</b>	0,00	629,00	1,20	11,90	1650,00	1,23	0,89	249,00	846,00	1,30	0,00	0,00	0,00	14,60	0,17	0,87	43,30	0,00	0,01	363,00	0,27
<b>5</b>	0,00	63,90	0,50	11,10	2508,00	5,95	1,52	1051,00	5830,00	0,46	0,40	0,00	0,00	31,20	0,14	0,15	0,79	0,00	0,02	317,00	0,23
<b>6</b>	0,00	3240,00	5,40	76,00	48663,00	11,30	2,36	1715,00	20937,00	32,40	2,76	12,00	10,10	100,00	0,00	8,12	91,60	1,97	0,17	1670,00	0,83
<b>7</b>	0,62	15920,00	3,05	163,00	5364,00	0,63	0,35	82,50	329,00	1,94	0,02	2,12	0,79	1,24	1,14	1,69	506,00	0,00	0,18	104,00	3,37
<b>SUMA</b>	0,64	20910,35	14,45	265,39	60379,81	25,54	7,62	3420,37	31447,00	41,05	3,21	14,12	10,89	182,47	1,74	13,76	670,68	1,97	0,400	5521,40	5,09



**LA TORERERA**

**ELEMENTOS TO-1-0**

Frac.	Be	Al	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Mo	Ag	Cd	Sn	Sb	Ba	Hg	Tl	Pb	U
1	0,00	2,83	0,00	14,20	0,00	0,05	0,00	0,80	1,15	0,18	0,15	0,00	0,00	0,01	0,02	0,12	0,11	0,00	0,00	0,01	0,03
2	0,17	1971,00	1,67	699,00	204,00	23,90	18,4	309,00	1137,00	17,10	0,44	0,00	0,00	2,70	0,32	0,73	4,64	0,00	0,02	3,17	0,04
3	0,01	2053,00	1,26	98,90	1358,00	5,56	2,86	110,00	158,00	57,30	0,00	0,02	0,00	0,05	4,85	1,60	1,24	0,00	0,00	4,51	0,27
4	0,00	394,00	1,73	29,40	67975,00	0,79	1,07	78,50	69,50	758,00	1,31	4,12	1,42	0,00	38,20	7,89	26,80	0,00	4,80	274,80	0,02
5	0,00	7,54	3,36	0,99	126,00	0,03	0,31	4,94	4,57	3,46	1,18	0,19	0,13	0,06	0,07	0,21	10,37	0,00	0,04	2,31	0,02
6	0,00	215,00	3,46	7,64	48760,00	0,20	0,47	42,50	41,80	714,00	1,21	2,01	1,18	0,51	35,40	3,72	36,40	0,07	5,19	399,00	0,00
7	0,93	17568,00	21,90	19,40	5143,00	0,56	2,11	11,00	30,00	35,90	0,00	0,38	0,45	0,07	11,80	30,70	152,00	0,00	0,62	11,80	0,00
<b>SUMA</b>	1,11	22211,37	33,38	869,53	123566,00	31,09	25,22	556,74	1442,02	1585,94	4,29	6,72	3,18	3,40	90,66	44,97	231,56	0,07	10,67	695,60	0,38



**ELEMENTOS TO-1-1**

<b>Frac.</b>	<b>Be</b>	<b>Al</b>	<b>Cr</b>	<b>Mn</b>	<b>Fe</b>	<b>Co</b>	<b>Ni</b>	<b>Cu</b>	<b>Zn</b>	<b>As</b>	<b>Se</b>	<b>Mo</b>	<b>Ag</b>	<b>Cd</b>	<b>Sn</b>	<b>Sb</b>	<b>Ba</b>	<b>Hg</b>	<b>Tl</b>	<b>Pb</b>	<b>U</b>
<b>1</b>	0,00	1,78	0,00	10,80	0,00	0,08	0,00	0,93	1,33	0,15	0,08	0,00	0,00	0,01	0,00	0,12	0,01	0,00	0,00	0,01	0,03
<b>2</b>	0,13	1658,00	1,19	514,00	261,00	18,40	15,10	277,00	981,00	23,30	0,19	0,00	0,00	2,24	0,20	0,72	3,36	0,00	0,023	1,79	0,00
<b>3</b>	0,03	2000,00	1,78	137,40	1366,00	8,04	3,66	113,00	193,00	57,40	0,05	0,00	0,00	0,01	3,52	1,14	0,73	0,00	0,01	2,03	0,29
<b>4</b>	0,01	328,00	2,51	25,30	79713,00	0,83	1,87	96,70	88,20	740,00	1,75	4,14	2,56	0,00	39,10	7,68	17,20	0,00	5,41	334,00	0,02
<b>5</b>	0,00	5,12	0,76	1,10	85,6,00	0,02	0,28	2,95	2,63	2,95	1,34	0,29	0,20	0,06	0,06	0,19	0,35	0,00	0,04	1,60	0,03
<b>6</b>	0,00	182,00	3,64	10,40	52116,00	0,18	0,73	46,80	38,40	786,00	3,23	1,89	0,92	3,63	36,30	3,58	33,70	0,05	5,36	573,00	0,00
<b>7</b>	0,95	16569,00	20,50	13,70	6108,00	0,45	1,66	11,10	31,00	59,70	0,29	0,00	0,32	0,06	13,90	32,80	130,00	0,00	0,71	13,50	0,00
<b>SUMA</b>	1,12	20743,90	30,38	712,70	139649,60	28,00	23,30	548,48	1335,56	1669,50	6,93	6,32	4,00	6,01	93,08	46,23	185,35	0,05	11,55	925,93	0,37



**ELEMENTOS TO-1-2**

<b>Frac.</b>	<b>Be</b>	<b>Al</b>	<b>Cr</b>	<b>Mn</b>	<b>Fe</b>	<b>Co</b>	<b>Ni</b>	<b>Cu</b>	<b>Zn</b>	<b>As</b>	<b>Se</b>	<b>Mo</b>	<b>Ag</b>	<b>Cd</b>	<b>Sn</b>	<b>Sb</b>	<b>Ba</b>	<b>Hg</b>	<b>Tl</b>	<b>Pb</b>	<b>U</b>
<b>1</b>	0,00	8,17	0,00	4,25	7,12	0,09	0,00	0,40	0,65	0,41	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,08	0,18	0,00	0,00	0,04	0,02
<b>2</b>	0,07	798,00	2,32	253,00	126,00	8,51	8,43	137,00	507,00	13,00	0,03	0,00	0,00	1,14	0,09	0,64	2,53	0,00	0,01	0,56	0,27
<b>3</b>	0,02	1087,00	1,88	84,70	1269,00	4,85	2,36	77,60	123,00	47,10	0,00	0,00	0,00	0,08	4,90	1,48	0,55	0,00	0,00	2,01	0,21
<b>4</b>	0,00	185,00	1,40	18,10	70529,00	0,43	1,02	56,30	55,10	851,00	1,25	4,24	1,29	0,00	36,10	9,80	29,60	0,00	4,59	184,00	0,00
<b>5</b>	0,00	9,21	3,88	0,80	112,00	0,02	0,27	2,11	2,53	4,47	1,23	0,22	0,05	0,01	0,03	0,31	0,30	0,00	0,064	0,69	0,15
<b>6</b>	0,00	167,00	2,13	4,72	32753,00	0,07	0,28	29,30	23,90	561,00	0,54	1,15	0,34	1,75	30,30	4,08	57,70	0,02	5,08	290,00	0,00
<b>7</b>	1,30	12329,00	27,70	20,30	2957,00	0,62	3,10	8,83	22,00	21,00	0,00	0,16	0,19	0,03	12,80	23,60	189,00	0,00	0,68	9,78	4,66
<b>SUMA</b>	1,39	14583,38	39,31	385,87	107753,12	14,59	15,46	311,54	734,18	1497,98	3,052	5,77	1,87	3,01	84,27	39,99	279,86	0,02	10,42	487,08	5,31



**ELEMENTOS TO-1-3**

<b>Frac.</b>	<b>Be</b>	<b>Al</b>	<b>Cr</b>	<b>Mn</b>	<b>Fe</b>	<b>Co</b>	<b>Ni</b>	<b>Cu</b>	<b>Zn</b>	<b>As</b>	<b>Se</b>	<b>Mo</b>	<b>Ag</b>	<b>Cd</b>	<b>Sn</b>	<b>Sb</b>	<b>Ba</b>	<b>Hg</b>	<b>Tl</b>	<b>Pb</b>	<b>U</b>
<b>1</b>	0,00	10,10	0,00	16,60	7,80	0,41	0,10	0,47	35,10	0,24	0,00	0,00	0,00	0,05	0,01	0,15	0,24	0,00	0,00	0,02	0,00
<b>2</b>	0,01	163,00	0,23	20,20	135,00	0,73	0,69	25,90	42,70	12,20	0,00	0,00	0,01	0,10	0,07	0,23	2,04	0,00	0,00	0,09	0,04
<b>3</b>	0,00	207,00	0,83	6,34	443,00	0,34	0,05	18,8	9,40	39,70	0,16	0,00	0,01	0,00	7,07	1,22	1,09	0,00	0,00	0,62	0,05
<b>4</b>	0,00	99,00	0,00	0,79	14244,00	0,03	0,79	8,86	5,36	106,00	0,53	0,92	0,34	0,00	18,60	3,95	40,00	0,00	1,78	61,60	0,00
<b>5</b>	0,00	6,60	3,06	0,33	160,00	0,01	0,26	1,24	1,16	2,62	0,24	0,35	0,30	0,02	0,09	0,58	4,12	0,00	0,10	41,30	0,04
<b>6</b>	0,00	114,00	0,44	0,69	2472,00	0,00	0,00	1,13	1,80	25,70	0,53	0,00	0,00	38,20	15,50	1,87	16,70	0,00	0,97	510,00	0,00
<b>7</b>	1,67	28576,00	31,3,0	29,90	2184,00	0,71	2,46	4,82	14,20	17,20	0,44	0,00	0,15	0,18	9,04	9,38	236,00	0,00	9,56	4,88	0,00
<b>SUMA</b>	1,68	29175,70	35,86	74,85	19645,8	2,23	4,35	61,22	109,72	203,66	1,90	1,27	0,81	38,55	50,38	17,38	300,19	0,00	12,41	618,51	0,13



**ELEMENTOS TO-1-4**

Fracciones	Be	Al	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Mo	Ag	Cd	Sn	Sb	Ba	Hg	Tl	Pb	U
1	0,02	159,00	0,00	13,90	15,20	0,40	0,22	16,70	36,50	1,00	0,00	0,00	0,00	0,11	0,01	0,05	0,19	0,00	0,01	0,16	0,05
2	0,00	89,90	1,81	1,44	146,00	0,10	0,10	5,89	4,19	11,70	0,09	0,00	0,09	0,01	0,06	0,13	0,70	0,00	0,01	0,01	0,04
3	0,00	75,20	0,90	0,44	730,00	0,01	0,00	7,69	1,49	48,90	0,03	0,15	0,03	0,00	4,26	0,50	0,27	0,00	0,01	0,96	0,11
4	0,00	170,00	0,06	0,64	17957,00	0,02	0,32	7,29	2,77	2,00	0,02	3,62	0,02	0,00	17,30	1,21	25,20	0,00	5,61	49,70	0,08
5	0,00	13,70	3,48	0,62	44,70	0,00	0,22	1,32	1,33	2,73	0,18	0,18	0,18	0,03	0,13	0,11	0,40	0,00	0,18	0,16	0,08
6	0,00	166,00	2,08	4,35	3831,00	0,24	0,31	1,44	3,83	37,90	1,76	0,00	1,76	0,19	15,40	0,38	8,59	0,00	2,55	49,20	0,00
7	2,52	58430,00	46,30	18,10	2604,00	0,47	1,50	5,02	15,90	21,10	0,01	0,00	0,01	0,01	13,20	4,51	320,00	0,00	0,71	3,11	0,00
<b>SUMA</b>	2,54	59103,80	54,63	39,49	25327,90	1,24	2,67	45,35	66,01	125,33	2,09	3,95	2,09	0,34	50,36	6,89	355,35	0,00	9,08	103,30	0,36





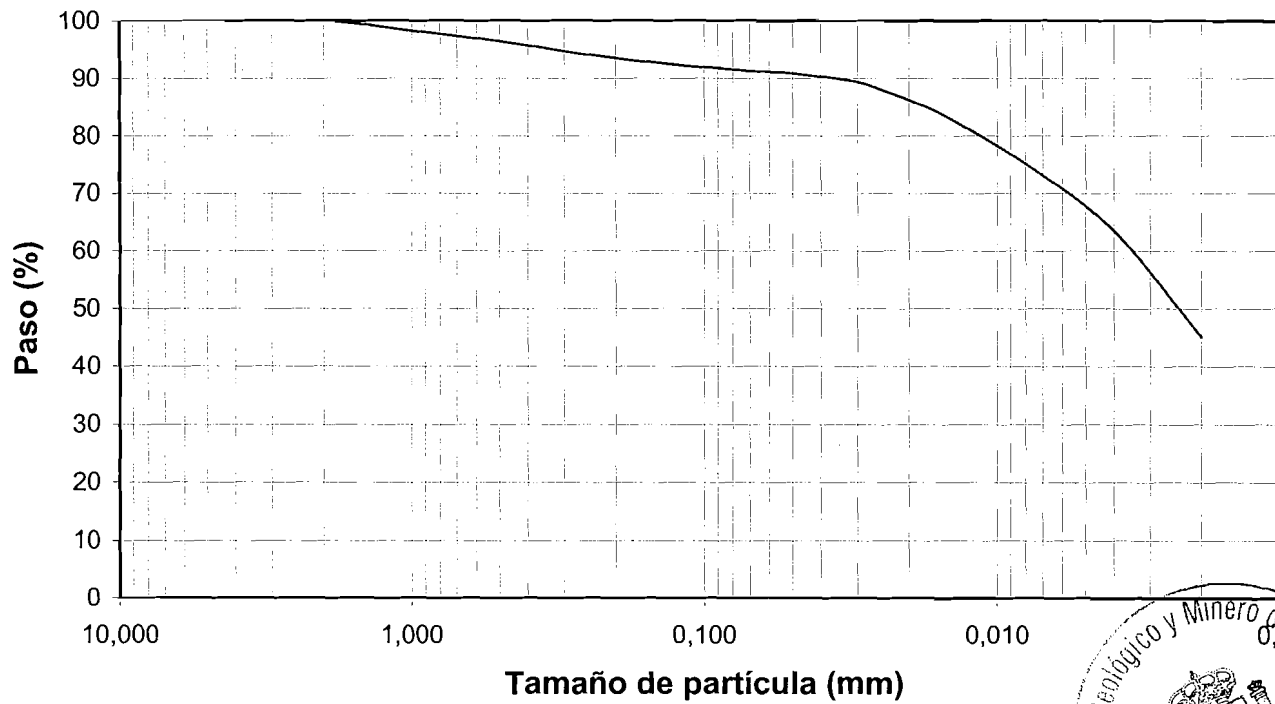
## **ANEXO II. CURVAS GRANULOMÉTRICAS**



INFORME DE LABORATORIO Nº 05/504

MUESTRA: TO-1-0

### ANÁLISIS GRANULOMÉTRICO POR TAMIZADO Y SEDIGRAPH



TAMAÑO DE ABERTURA NOMINAL (mm)	PASO (%)
10	100,00
8	100,00
4	100,00
2	100,00
1	98,29
0,5	96,41
0,25	94,08
0,125	92,36
0,063	91,15
0,05	90,87
0,03	89,32
0,025	87,96
0,02	86,22
0,015	83,40
0,008	75,10
0,004	63,44
0,002	45,03

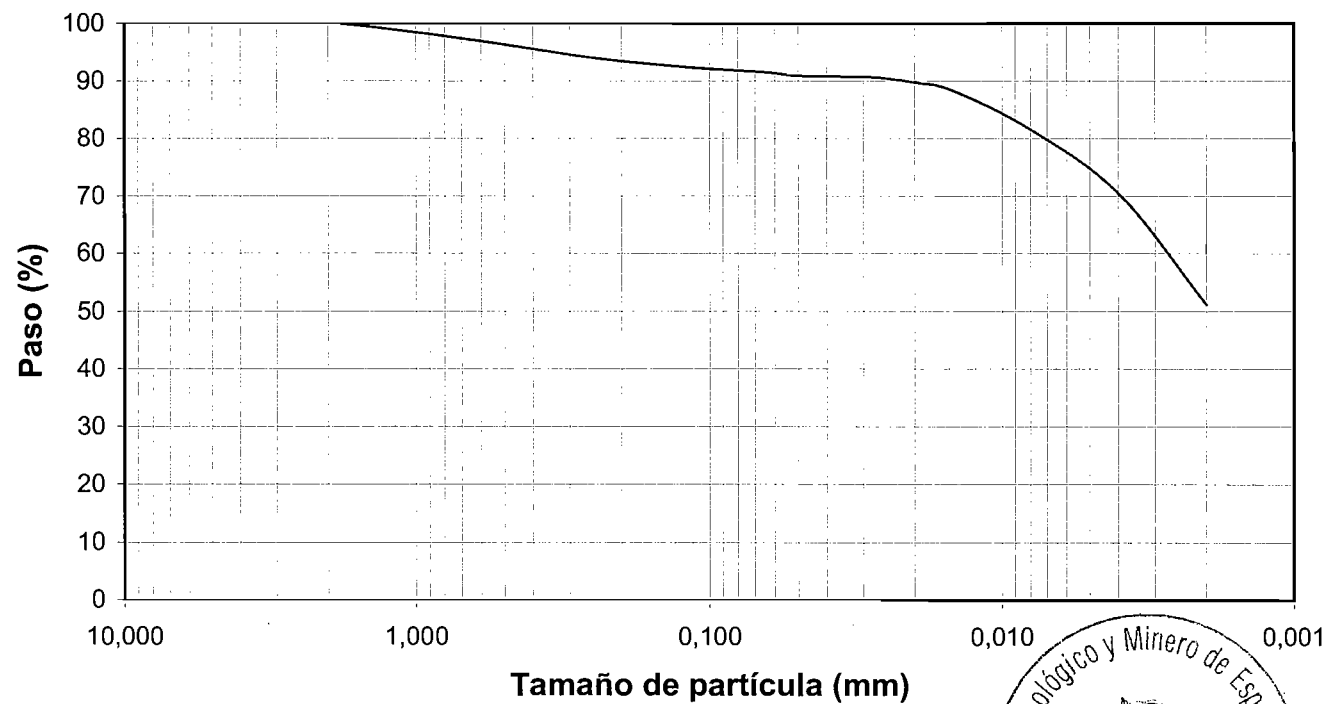




INFORME DE LABORATORIO N° 05/504

MUESTRA: TO-1-1

### ANÁLISIS GRANULOMÉTRICO POR TAMIZADO Y SEDIGRAPH



TAMAÑO DE ABERTURA NOMINAL (mm)	PASO (%)
10	100,00
8	100,00
4	100,00
2	100,00
1	98,40
0,5	96,32
0,25	93,97
0,125	92,44
0,063	91,42
0,05	90,87
0,03	90,69
0,025	90,41
0,02	89,68
0,015	88,40
0,008	81,55
0,004	70,49
0,002	51,10

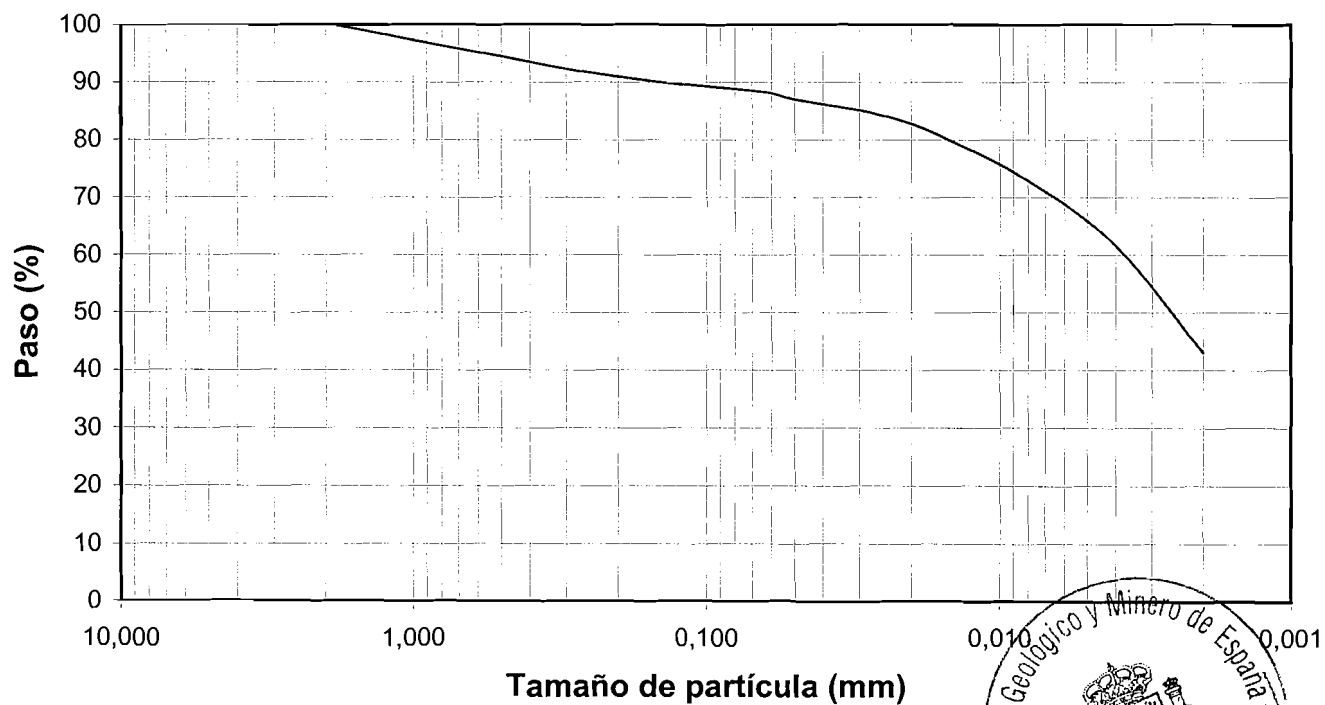




INFORME DE LABORATORIO Nº 05/504

MUESTRA: TO-1-2

### ANÁLISIS GRANULOMÉTRICO POR TAMIZADO Y SEDIGRAPH



TAMAÑO DE ABERTURA NOMINAL (mm)	PASO (%)
10	100,00
8	100,00
4	100,00
2	100,00
1	97,25
0,5	94,43
0,25	91,61
0,125	89,68
0,063	88,24
0,05	86,92
0,03	85,15
0,025	84,18
0,02	82,68
0,015	80,03
0,008	72,89
0,004	61,59
0,002	42,97

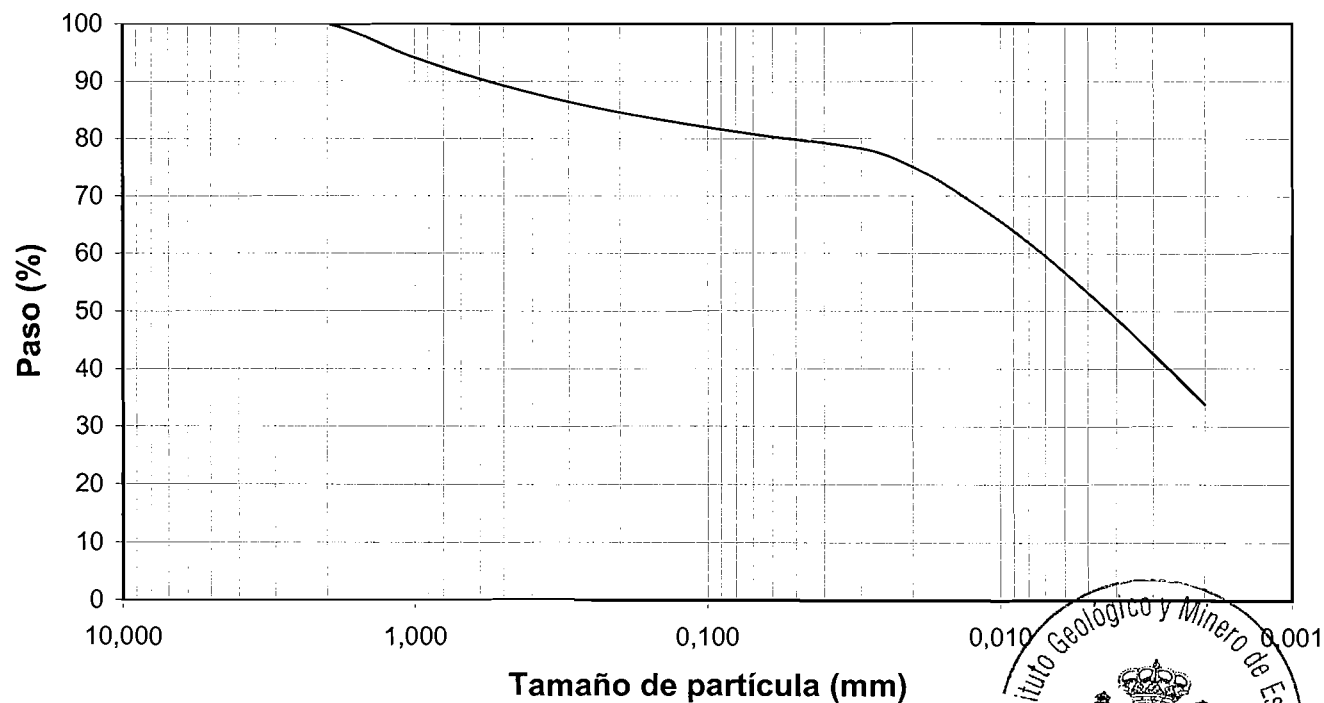




INFORME DE LABORATORIO N° 05/504

MUESTRA: TO-1-3

### ANÁLISIS GRANULOMÉTRICO POR TAMIZADO Y SEDIGRAPH



TAMAÑO DE ABERTURA NOMINAL (mm)	PASO (%)
10	100,00
8	100,00
4	100,00
2	100,00
1	94,06
0,5	89,19
0,25	85,47
0,125	82,71
0,063	80,45
0,05	79,81
0,03	78,20
0,025	77,15
0,02	75,06
0,015	71,52
0,008	61,87
0,004	48,67
0,002	33,79

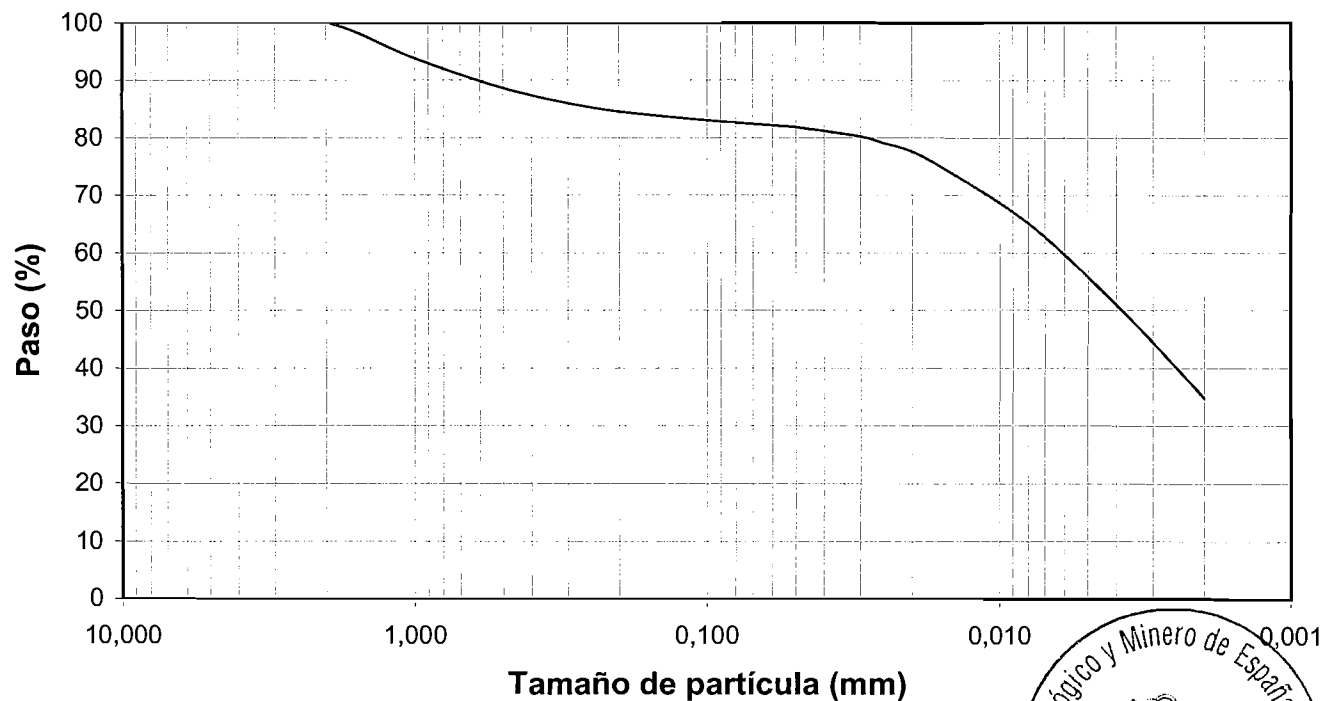




INFORME DE LABORATORIO N° 05/504

MUESTRA: TO-1-4

### ANÁLISIS GRANULOMÉTRICO POR TAMIZADO Y SEDIGRAPH



TAMAÑO DE ABERTURA NOMINAL (mm)	PASO (%)
10	100,00
8	100,00
4	100,00
2	100,00
1	93,77
0,5	88,59
0,25	85,19
0,125	83,42
0,063	82,18
0,05	81,76
0,03	80,20
0,025	79,05
0,02	77,57
0,015	74,20
0,008	65,16
0,004	50,95
0,002	34,76

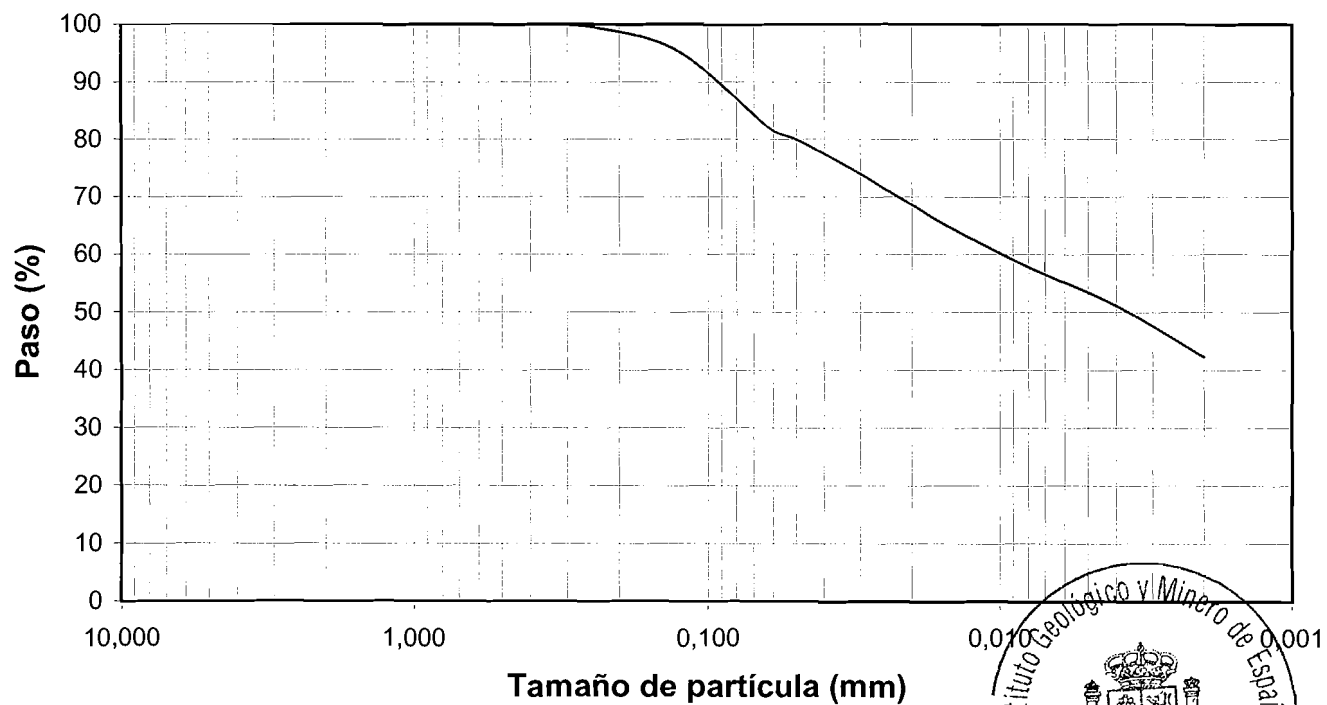




INFORME DE LABORATORIO Nº 05/504

MUESTRA: NA-1-1

### ANÁLISIS GRANULOMÉTRICO POR TAMIZADO Y SEDIGRAPH



TAMAÑO DE ABERTURA NOMINAL (mm)	PASO (%)
10	100,00
8	100,00
4	100,00
2	100,00
1	99,92
0,5	99,87
0,25	99,53
0,125	95,15
0,063	82,22
0,05	80,00
0,03	74,00
0,025	71,53
0,02	68,65
0,015	64,87
0,008	57,80
0,004	51,14
0,002	42,26

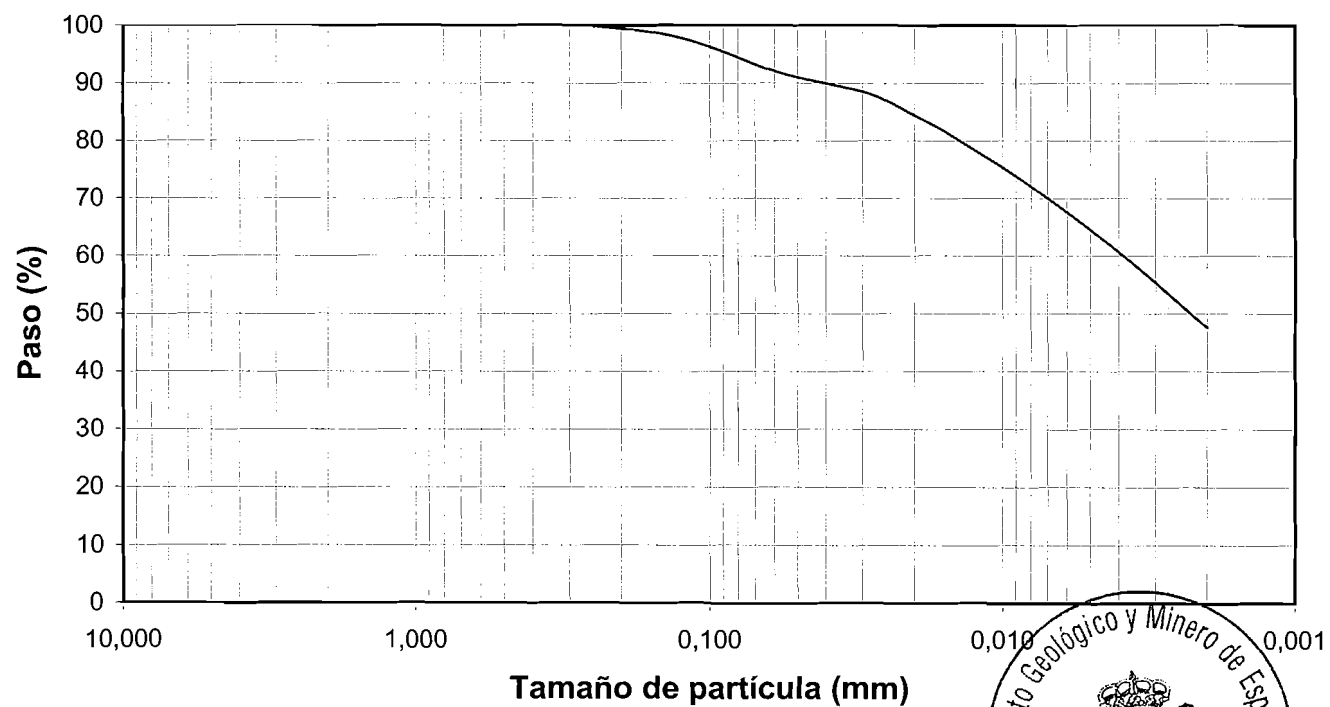




INFORME DE LABORATORIO Nº 05/504

MUESTRA: NA-1-2

### ANÁLISIS GRANULOMÉTRICO POR TAMIZADO Y SEDIGRAPH



TAMAÑO DE ABERTURA NOMINAL (mm)	PASO (%)
10	100,00
8	100,00
4	100,00
2	100,00
1	100,00
0,5	99,99
0,25	99,83
0,125	97,81
0,063	92,45
0,05	90,97
0,03	88,56
0,025	86,99
0,02	84,40
0,015	80,89
0,008	72,02
0,004	60,65
0,002	47,52



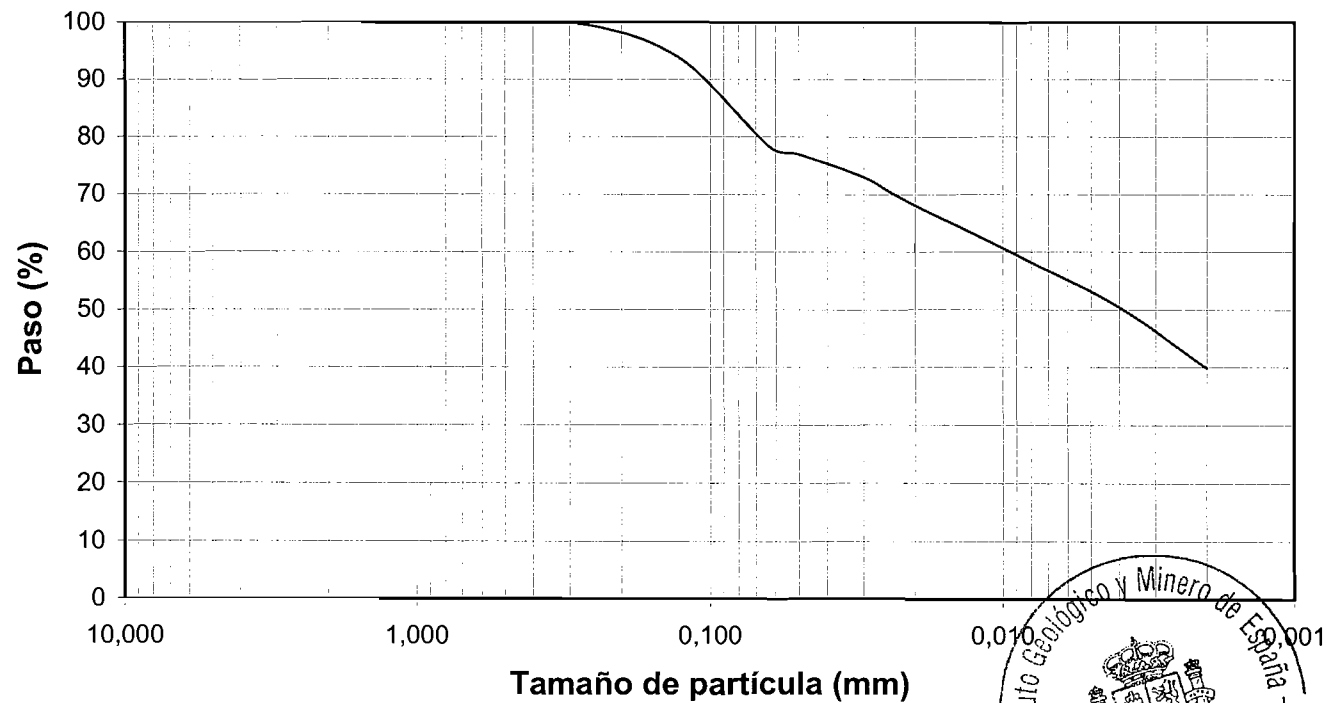




INFORME DE LABORATORIO N° 05/504

MUESTRA: NA-1-3

### ANALISIS GRANULOMÉTRICO POR TAMIZADO Y SEDIGRAPH



TAMAÑO DE ABERTURA NOMINAL (mm)	PASO (%)
10	100,00
8	100,00
4	100,00
2	100,00
1	99,68
0,5	99,58
0,25	99,27
0,125	93,45
0,063	78,28
0,05	76,95
0,03	72,96
0,025	70,69
0,02	68,03
0,015	64,97
0,008	58,16
0,004	50,41
0,002	39,84

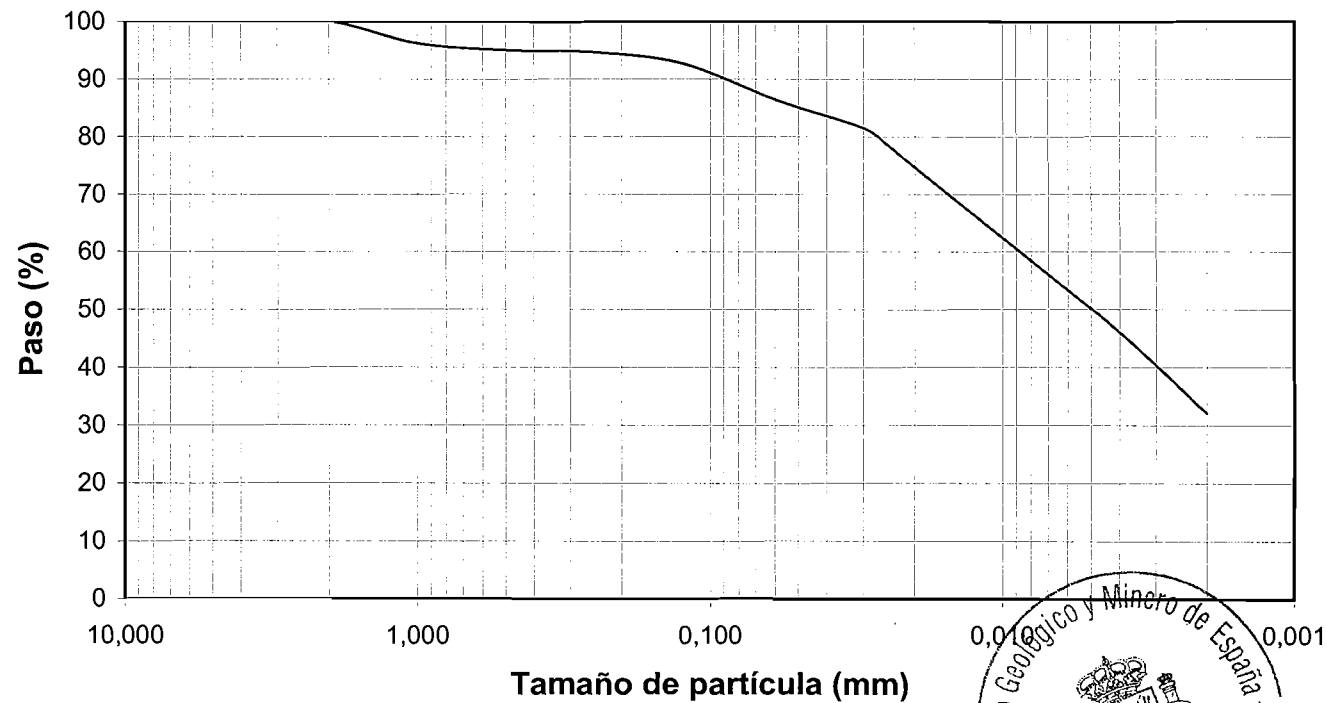




INFORME DE LABORATORIO N° 05/504

MUESTRA: NA-1-4

### ANÁLISIS GRANULOMÉTRICO POR TAMIZADO Y SEDIGRAPH



TAMAÑO DE ABERTURA NOMINAL (mm)	PASO (%)
10	100,00
8	100,00
4	100,00
2	100,00
1	96,23
0,5	95,02
0,25	94,60
0,125	92,69
0,063	86,80
0,05	85,06
0,03	81,51
0,025	78,64
0,02	74,65
0,015	69,53
0,008	58,42
0,004	46,00
0,002	32,03

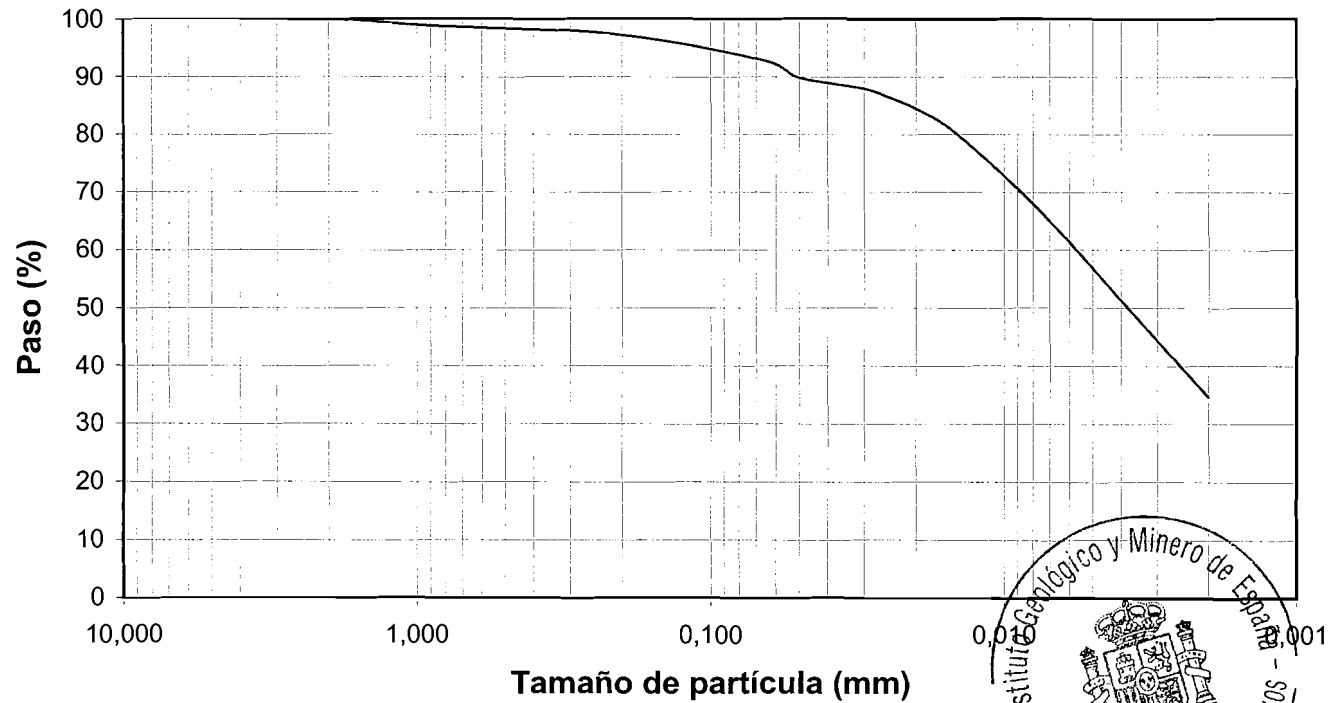




INFORME DE LABORATORIO Nº 05/504

MUESTRA: NA-1-5

### ANALISIS GRANULOMÉTRICO POR TAMIZADO Y SEDIGRAPH



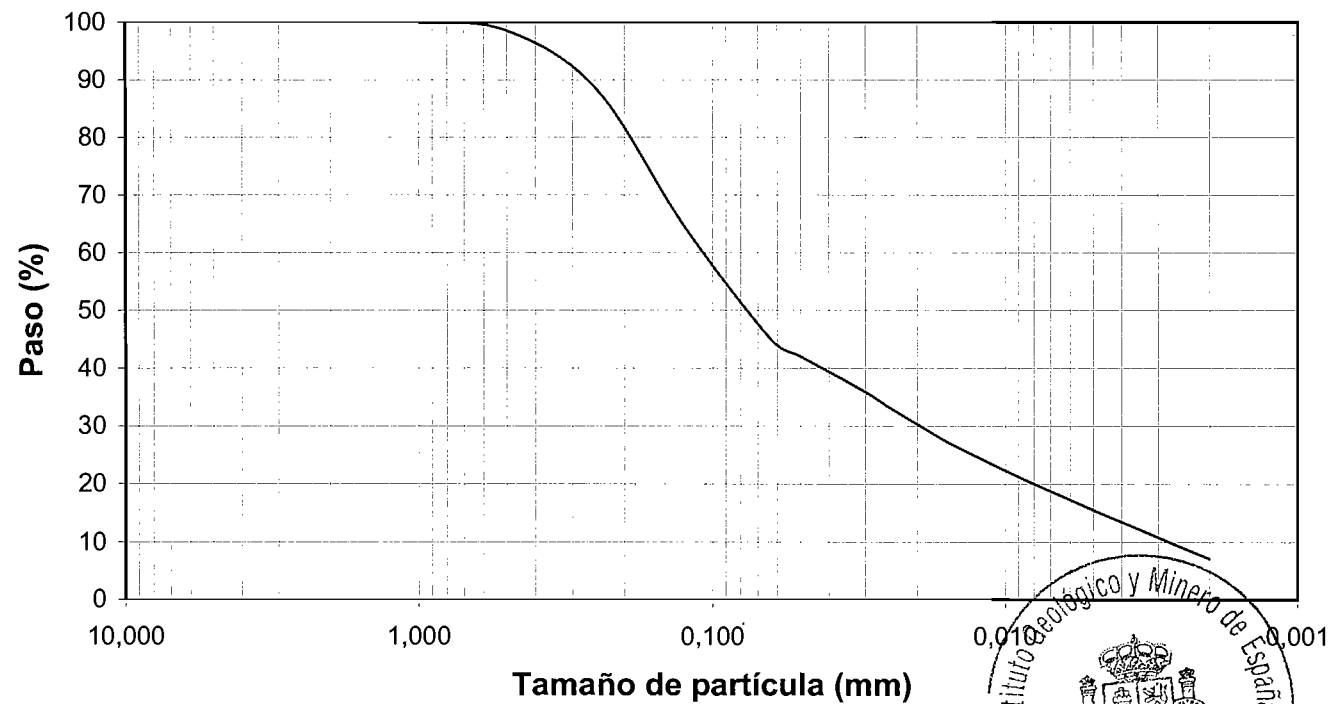
TAMAÑO DE ABERTURA NOMINAL (mm)	PASO (%)
10	100,00
8	100,00
4	100,00
2	100,00
1	98,96
0,5	98,36
0,25	97,73
0,125	95,73
0,063	92,54
0,05	89,84
0,03	87,91
0,025	86,52
0,02	84,49
0,015	80,60
0,008	68,02
0,004	51,27
0,002	34,52



INFORME DE LABORATORIO N° 05/504

MUESTRA: NA-1-6

### ANÁLISIS GRANULOMÉTRICO POR TAMIZADO Y SEDIGRAPH



TAMAÑO DE ABERTURA NOMINAL (mm)	PASO (%)
10	100,00
8	100,00
4	100,00
2	100,00
1	99,88
0,5	98,52
0,25	88,44
0,125	64,54
0,063	44,88
0,05	42,01
0,03	35,86
0,025	33,21
0,02	30,30
0,015	26,66
0,008	20,02
0,004	13,47
0,002	7,09

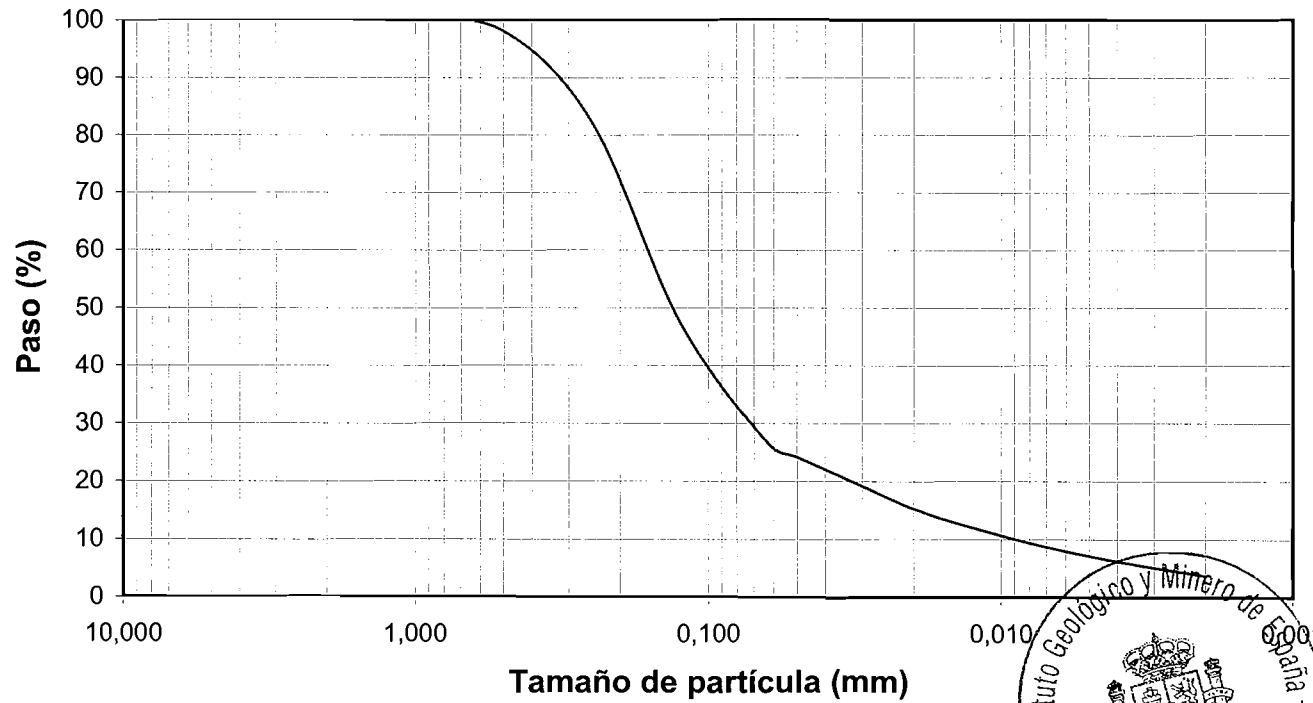




INFORME DE LABORATORIO Nº 05/504

MUESTRA: NA-1-7

### ANÁLISIS GRANULOMÉTRICO POR TAMIZADO Y SEDIGRAPH



TAMAÑO DE ABERTURA NOMINAL (mm)	PASO (%)
10	100,00
8	100,00
4	100,00
2	100,00
1	99,88
0,5	98,07
0,25	82,29
0,125	47,52
0,063	26,53
0,05	24,14
0,03	19,15
0,025	17,30
0,02	15,25
0,015	13,11
0,008	9,42
0,004	6,15
0,002	3,69

