

**UNIVERSIDAD DE OVIEDO**

**Escuela de Ingeniería de Minas, Energía y Materiales de  
Oviedo**

**Máster en Ingeniería de Minas**



**Trabajo Fin de Máster**

**Estudio de la afección ambiental en suelos derivada de las  
actividades mineras en el sector Norte de Carreña de  
Cabrales (Mina La Sierre)**

**Autora: Paula Martínez Morán**

**Tutores: Almudena Ordóñez Alonso**

**Rodrigo Álvarez García**

**Oviedo, Junio de 2017**

## **Agradecimientos:**

En primer lugar, quisiera agradecer a los tutores de este Trabajo Fin de Máster, Rodrigo Álvarez y Almudena Ordóñez, por toda la ayuda y apoyo prestado durante la realización del mismo. Su dedicación y esfuerzo día a día han hecho posible este trabajo. Quisiera agradecer a Rodrigo su apoyo con los trabajos de campo y laboratorio, así como al personal de laboratorio de la Universidad de Oviedo.

Gracias a todos los profesores de la Escuela de Ingeniería de Minas, Energía y Materiales de Oviedo, que se esfuerzan en transmitir sus conocimientos para formar a las nuevas generaciones.

Finalmente, agradecer a mi familia y amigos, por su apoyo incondicional a lo largo de estos años.



---

## INDICE GENERAL

Agradecimientos:	ii
1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	11
1.1. INTRODUCCIÓN	11
1.2. OBJETIVOS	14
2. ZONA DE ESTUDIO: CONTEXTO GEOLÓGICO	15
2.1. LOCALIZACIÓN Y ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS	15
2.1.1. Explotación minera	16
2.1.2. Características de la mineralización	17
2.1.3. Situación actual	18
2.2. LITOESTRATIGRAFÍA	23
2.3. CLIMATOLOGÍA, HIDROLOGÍA E HIDROGEOLOGÍA	32
3. TÉCNICAS INSTRUMENTALES Y METODOLOGÍA	39
3.1. MUESTREO Y PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS	39
3.2. MICROSCOPIA ÓPTICA DE POLARIZACIÓN	41
3.3. DIFRACCIÓN DE RAYOS X	42
3.4. ANÁLISIS ELEMENTAL POR FLUORESCENCIA DE RAYOS X	44
3.5. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO	46
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	49
4.1. MICROSCOPIA ÓPTICA DE POLARIZACIÓN (MOP)	49
4.2. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)	57
4.3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)	60
4.4. ANÁLISIS ELEMENTAL POR FLUORESCENCIA DE RAYOS X (FRX)	63



---

4.4.1.	ANÁLISIS ESTADÍSTICO .....	70
4.4.2.	MAPAS GEOQUÍMICOS .....	79
4.5.	ANÁLISIS DE RIESGOS.....	84
5.	CONCLUSIONES GENERALES Y RECOMENDACIONES .....	103
6.	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	105



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Situación del concejo de Cabrales.....	15
Figura 2. Situación de la zona de estudio. ....	16
Figura 3. Mapa de situación de escombreras y bocaminas.....	18
Figura 4. Mapa topográfico de la zona de estudio. ....	18
Figura 5. Bocamina Sur (o inferior) .....	19
Figura 6. Bocamina 2 (o intermedia). ....	20
Figura 7. Minerales de cobalto, cobre y arsénico.....	20
Figura 8. Bocamina 3 (o superior). ....	21
Figura 9. Escombrera de la zona superior. ....	21
Figura 10. Vista de las labores superiores. ....	22
Figura 11. Yeso (azul) y eritrina (morado) en el techo de las galerías superiores. ....	22
Figura 12. Encuadre geológico de la zona de estudio. ....	23
Figura 13. Regiones de la unidad Picos de Europa (Marquínez & Adrados, 2007). ....	24
Figura 14. Columna estratigráfica de la Unidad Picos de Europa (Adrados, 2010). ....	25
Figura 15. Mapa geológico de la zona norte del sector de Picos de Europa (Marquínez, 1989). ....	28
Figura 16. Cartografía de detalle del área adyacente a la mineralización de Carreña (IGME, 1988). ....	29
Figura 17. Corte geológico N-S sobre el mapa anterior, a la altura de la mineralización de Carreña (IGME, 1988). ....	30
Figura 18. Morfología de las labores superiores de la mineralización de Carreña y secciones transversales representativas (IGME, 1988). ....	31



---

Figura 19. Variación de precipitación, temperatura y evapotranspiración real a lo largo de un año hidrológico medio en la zona de estudio.....	34
Figura 20. Arroyo La Ría y su sistema de tributarios. ....	35
Figura 21. Cuenca hidrográfica del arroyo La Ría ( <a href="http://contenido.ign.es/iberpix2/visor/">http://contenido.ign.es/iberpix2/visor/</a> ) .....	36
Figura 22. Unidad hidrogeológica Picos de Europa-Panes (Pendás & Loredo, 2010)..	37
Figura 23. Situación de la malla de muestreo sobre un mapa topográfico. Las casas representadas al E son las últimas de la población de Carreña, en su parte más alta. ....	39
Figura 24. Situación de la malla de muestreo sobre una ortofoto de la zona. ....	40
Figura 25. Situación de las muestras de roca recogidas. ....	41
Figura 26. Componentes del microscopio óptico de polarización (Modificado de: <a href="https://www.microscopyu.com/">https://www.microscopyu.com/</a> ).....	42
Figura 27. Condición de difracción y explicación de la ley de Bragg ( <a href="http://www.britannica.com">www.britannica.com</a> ). .....	43
Figura 28. Esquema idealizado de los niveles de energía en un átomo y su número máximo de electrones. ( <a href="http://www2.uned.es">http://www2.uned.es</a> ). ....	44
Figura 29. Proceso de Excitación-Emisión ( <a href="http://www2.uned.es">http://www2.uned.es</a> ). ....	45
Figura 30. Emisiones de radiación fluorescente de las diferentes capas ( <a href="http://www2.uned.es">http://www2.uned.es</a> ). ....	45
Figura 31. Componentes de un microscopio electrónico de barrido ( <a href="https://dayinlab.com/">https://dayinlab.com/</a> ). ....	47
Figura 32. Probeta pulida (muestra procedente de las labores inferiores). ....	49
Figura 33. Cobre gris en moderado estado de alteración (muestra procedente de las labores inferiores, 10X, LPNA).....	50
Figura 34. Detalle del proceso de alteración mineral (muestra procedente de las labores inferiores, 20X, LPNA).....	50



---

Figura 35. ¿Digenita? Reemplazando al cobre gris original (muestra procedente de las labores inferiores, 20X, LPNA).....	51
Figura 36. Reemplazamiento cas total del sulfuro original (muestra procedente de las labores inferiores, 20X, LPNA).....	51
Figura 37. Cristal de calcopirita (muestra procedente de las labores inferiores, 20X, LPNA).....	52
Figura 38. Cristales de pirita (muestra procedente de las labores inferiores, 20X, LPNA).....	52
Figura 39. Probeta pulida 2 (muestra procedente de las labores superiores).....	53
Figura 40. Probeta pulida (muestra procedente de las labores superiores, 50X, LPNA).....	53
Figura 41. Fina diseminación de pirita (muestra procedente de las labores superiores, 20X, LPNA).....	54
Figura 42. Pirita y ¿skutterudita? diseminada (muestra procedente de las labores superiores, 50X, LPNA).....	55
Figura 43. Probeta pulida (muestra procedente de las labores inferiores).....	55
Figura 44. Carácter tardío de la calcopirita en relación a la pirita (muestra procedente de las labores superiores, 20X, LPNA).....	56
Figura 45. Probeta pulida (muestra procedente de las labores superiores).....	56
Figura 46. SEM utilizado en este trabajo ( <a href="http://www.uniovi.es">www.uniovi.es</a> ).....	60
Figura 47. Aspecto de los cobres grises y sus productos de alteración, vistos al SEM.	61
Figura 48. Región de barrido para microanálisis sobre un cristal de calcopirita.....	62
Figura 49. Espectro de energías del análisis señalado en la figura anterior. ....	62
Figura 50. Dos microanálisis sobre mineral de escombrera (1: pirita; 2: arsenato (¿?) de Co-Ni. ....	63
Figura 51. Coeficiente de asimetría ( <a href="http://www.spssfree.com">www.spssfree.com</a> ).....	72

---



---

Figura 52. Agrupamiento de elementos (según distancia euclídea).....	77
Figura 53. Agrupamiento de muestras (según distancia euclídea).....	78
Figura 54. Mapa de isoconcentraciones de Ni.....	79
Figura 55. Mapa de isoconcentraciones de Co.....	80
Figura 56. Mapa de isoconcentraciones de Cu.....	80
Figura 57. Mapa de isoconcentraciones de As.....	81
Figura 58. Mapa de isoconcentraciones de Ba.....	82
Figura 59. Mapa de isoconcentraciones de K.....	83
Figura 60. Mapa de isoconcentraciones de Mn.....	83



## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Niveles Genéricos de Referencia para el Principado de Asturias (BOPA, 2014) .....	14
Tabla 2. Evapotranspiración Potencial según Método de Thontwaite. ....	33
Tabla 3. Valores climatológicos para un año hidrológico medio en Benia de Onís. ....	33
Tabla 4. Reservas y recursos hídricos (IGME, 1984). ....	38
Tabla 5. Condiciones de medida del ensayo de DRX. ....	57
Tabla 6. Lista de picos obtenida para la muestra ensayada por DRX. ....	58
Tabla 7. Composición semi-cuantitativa (aproximada) de la muestra ensayada por DRX. .....	59
Tabla 8. Resultados de los microanálisis realizados sobre los puntos señalados en la figura anterior. ....	61
Tabla 9. Resultados de los microanálisis realizados sobre los puntos señalados en la figura anterior. ....	63
Tabla 10. Resultados del análisis elemental mediante FRX. ....	64
Tabla 11. Resultados del análisis elemental mediante FRX (continuación). ....	65
Tabla 12. Resultados del análisis elemental mediante FRX (continuación). ....	66
Tabla 13. Resultados del análisis elemental mediante FRX (continuación). ....	67
Tabla 14. Resultados del análisis elemental mediante FRX (continuación). ....	68
Tabla 15. Resultados del análisis elemental mediante FRX (continuación). ....	69
Tabla 16. Resultados del análisis elemental mediante FRX (continuación). ....	70
Tabla 17. Resultados del análisis estadístico univariante. ....	74
Tabla 18. Matriz de coeficientes de correlación. ....	76



---

Tabla 19. Determinación del carácter (contaminado/no contaminado/análisis de riesgos) según los NGR regionales para “Otros Usos”.....	85
Tabla 20. Determinación de la contaminación por diversos elementos según los NGR para “Uso Industrial”.....	87
Tabla 21. Parámetros considerados para la evaluación de riesgos en adultos.....	94
Tabla 22. Riesgo asociado a la exposición por ingestión de partículas. ....	95
Tabla 23. Riesgo asociado a la exposición por inhalación de partículas.....	95
Tabla 24. Riesgo asociado a la exposición por contacto dérmico. ....	96
Tabla 25. Riesgo asociado a la exposición por inhalación de vapores. ....	96
Tabla 26. Riesgo total.....	97
Tabla 27. Riesgo total para el caso de exposición residencial (adultos). ....	98
Tabla 28. Parámetros considerados para la evaluación de riesgos en niños.....	99
Tabla 29. Riesgo asociado a la ingestión de partículas (niños).....	99
Tabla 30. Riesgo asociado a la inhalación de partículas (niños). ....	100
Tabla 31. Riesgo asociado al contacto dérmico (niños). ....	100
Tabla 32. Riesgo asociado a la inhalación de vapores (niños).....	101
Tabla 33. Riesgo total (niños).....	101
Tabla 34. Riesgo total para el caso de exposición residencial (niños). ....	102



# 1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

## 1.1. INTRODUCCIÓN

El suelo se forma como consecuencia de los procesos de meteorización química y mecánica de las rocas, así como mediante procesos microbiológicos. Sus características varían en función de diferentes factores, tales como topografía, climatología, propiedades de la roca madre, actividad biológica, etc. Tras el periodo de formación del suelo, este suele alcanzar un equilibrio, si se dan las condiciones adecuadas para ello (por ejemplo, climatología estable). La actividad humana puede romper este equilibrio causando la degradación del suelo.

Cuando la degradación tiene lugar por la presencia en el suelo de concentraciones nocivas de elementos o compuestos químicos se denomina contaminación. Un contaminante es una sustancia que aparece en concentraciones mayores de las habituales y que, generalmente, tiene un efecto adverso para los organismos. Pueden ser de origen geogénico o antropogénico, provenientes de residuos peligrosos derivados de actividades industriales, mineras, agrícolas, etc. La contaminación en sentido estricto sería solamente la relacionada con el segundo de los orígenes de los contaminantes.

La toxicidad de un elemento es su capacidad para afectar de forma negativa a alguna función biológica. Está relacionada con la posibilidad de bioasimilación del contaminante y su biodisponibilidad. Los compuestos bioasimilables suelen ser generalmente solubles y pueden pasar a formar parte de los organismos. La biodisponibilidad es la posibilidad de que un elemento o compuesto pueda ser capturado por un organismo, mediante ingestión, absorción, etc. Una vez capturados, los compuestos bioasimilables pueden bioacumularse en los organismos, llegando a alcanzar concentraciones varias veces superiores a la del medio en que se encuentran.

### *Metales pesados y elementos traza*

Se habla de contaminación por “elementos traza” cuando los contaminantes se encuentran en relativamente bajas concentraciones en la corteza terrestre, suelos y plantas, aunque pueden ser esenciales para el desarrollo de la vida. En esta clasificación se incluyen metales con pesos atómicos menores que los del Fe, como son el V, Mn o Cr, y otros elementos como el As, F y P entre otros; estos compuestos son tóxicos cuando son inhalados o ingeridos en altas concentraciones.

Existen 17 elementos traza considerados como especialmente peligrosos, por su toxicidad y su fácil disponibilidad. Éstos son: Ag, As, Bi, Cd, Co, Cu, Hg, Ni, Pb, Pd, Pt, Sb, Se, Sn, Te, Ti y Zn. Además, la US Environmental Protection Agency (EPA) considera contaminantes primarios al As, Be, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Ag, Pb, Se, Tl y Zn.



Cr, Ni, Cu y Mn son los elementos que aparecen en una mayor proporción de forma natural, mientras que los contenidos en As, Cd y Hg derivados de procesos geogénicos son mínimos.

#### *Movilidad de los contaminantes*

El efecto de los contaminantes no será el mismo en todos los suelos. Los suelos tienen un cierto poder depurador de la contaminación, que depende de una gran variedad de factores: presencia de materia orgánica, pH, permeabilidad, contenido en carbonatos, etc.

Los contaminantes pueden aparecer en forma de partículas, películas líquidas, adsorbidos, absorbidos o en el interior de los poros, ya sea disuelto en agua intersticial o en estado sólido. Todos esos factores influyen en la movilidad de los contaminantes. Además, la especiación química tiene una gran importancia, ya que determina las posibilidades de solubilización, oxidación, etc.

La movilidad y disponibilidad de un contaminante son clave para determinar su peligrosidad. Los parámetros con mayor influencia para determinar la sensibilidad de un suelo a la contaminación son:

- a) pH: La mayoría de los metales tienen una mayor movilidad en medios ácidos. El As, Mo, Se y Cr, al contrario, son más móviles en pH básico.
- b) Textura: En general, los suelos arcillosos retienen más metales por adsorción.
- c) Mineralogía de arcillas: Las arcillas con mayor superficie específica y descompensación eléctrica tienen una mayor tendencia a la adsorción de metales.
- d) Materia orgánica: La materia orgánica reacciona con los metales dando lugar a compuestos complejos (o "quelatos"), que suelen ser muy estables. Si se forman complejos organometálicos aumenta la solubilidad del metal y por tanto, su dispersión.
- e) Capacidad de cambio: Depende del tipo de minerales de la arcilla, de la materia orgánica, de la valencia y del tamaño de partícula.
- f) Condiciones redox: Los metales se encontrarán en estado oxidado o reducido dependiendo del potencial de oxidación-reducción.
- g) Carbonatos: Propician pHs elevados.
- h) Óxidos e hidróxidos de Fe y Mn: Tienen una alta capacidad de sorción, con elementos como Cu, Pb, Zn, Co, etc.



- i) Salinidad: Se producen reacciones de intercambio catiónico, que pueden dar lugar a compuestos de mayor movilidad.

#### *Declaración de un suelo como contaminado*

Hablar de contaminación implica la presencia de cantidades anómalamente altas de un elemento, pero es muy importante establecer los niveles de referencia para cada elemento que servirán de base para determinar si existe o no contaminación. El “nivel de fondo”, o concentración promedio de un elemento en un determinado suelo, no es constante, si no que existen grandes variaciones entre distintas regiones. Por ello se determinan los llamados “umbrales de referencia” para cada región, y que son diferentes en función del uso del suelo. Estos umbrales de contaminación representan los valores máximos para los que se considera suelo no contaminado, y se suelen calcular como el percentil del 90% de valores de suelos presumiblemente no contaminados. De esta forma se evita atribuir valores altos debidos a anomalías geogénicas a contaminación de suelo.

Los valores máximos admisibles se determinan teniendo en cuenta la toxicidad del elemento y la forma en que se suministra (ingestión, contacto dérmico o vía respiratoria). En España, en la actualidad, los valores límite para elementos traza y metálicos deben ser fijados por cada Comunidad Autónoma, ya que varían considerablemente dependiendo con las características de la roca predominante en el subsuelo.

Las Comunidades Autónomas deben definir, de acuerdo a los usos del suelo y el fondo geoquímico, los llamados Niveles Genéricos de Referencia (NGRs). Éstos marcan los valores a partir de los que podría existir riesgo para la salud humana o los ecosistemas, y se usan para la gestión de suelos contaminados con sustancias tóxicas. Cuando un suelo presenta valores por encima de los NGRs es necesario llevar a cabo un análisis de riesgos en profundidad. En el Principado de Asturias los NGRs de 20 metales pesados y elementos traza fueron determinados en la Resolución de 20 de marzo de 2014, de la Consejería de Fomento, Ordenación del Territorio y Medio Ambiente. En ella se tiene en cuenta tanto los usos del suelo como las litologías mayoritarias sobre las que se asientan dichos suelos.



Elemento	CASRN	Industrial (mg/kg)	Recreativo (mg/kg)	Residencial (mg/kg)	Otros usos (mg/kg)
Antimonio	7440-36-0	295	120	25	5
Arsénico	7440-38-2	200	40 <sup>(1)</sup>	40 <sup>(1)</sup>	40 <sup>(1)</sup>
Bario	7440-39-3	10000	10000	10000	1540
Berilio	7440-41-7	205	140	30	20
Cadmio	7440-43-9	200	20	20	2 <sup>(2)</sup>
Cobalto	7440-48-4	300	105	25 <sup>(3)</sup>	25 <sup>(3)</sup>
Cobre	7440-50-8	4000	400	400	55
Cromo (III)	16065-83-1	10000	10000	10000	10000
Cromo (VI)	18540-29-9	50	25	5	2
Estaño	7440-31-5	10000	10000	10000	4360
Manganeso	7439-96-5	9635	4970 <sup>(4)</sup>	2135 <sup>(4)</sup>	2135 <sup>(4)</sup>
Mercurio	7439-97-6	100	10	10	1
Molibdeno	7439-98-7	600	60	60	6
Níquel	7440-02-0	6500	4150	650	65
Plata	7440-22-4	200	20	20	2
Plomo	7439-92-1	800	400	400	70
Selenio	7782-49-2	2500	1740	250	25
Talio	7440-28-0	10	3	1	1
Vanadio	7440-62-2	1505	845	190	50 <sup>(5)</sup>
Zinc	7440-66-6	10000	4550	4550	455

CASRN (Chemical Abstracts Service Registry Number) identificación numérica de la Sociedad Americana de Química.

<sup>(1)</sup> 100 mg/kg para suelos sobre las litologías de Calizas y Granitos.

<sup>(2)</sup> 10 mg/kg para suelos sobre la litología de Calizas.

<sup>(3)</sup> 35 mg/kg para suelos sobre la litología de Calizas.

<sup>(4)</sup> 6435 mg/kg para suelos sobre la litología de Calizas.

<sup>(5)</sup> 100 mg/kg para suelos sobre la litología de Calizas y Unidades de litología mixta.

**Tabla 1. Niveles Genéricos de Referencia para el Principado de Asturias (BOPA, 2014)**

## 1.2. OBJETIVOS

Teniendo en cuenta los aspectos más destacables que se citan en los capítulos posteriores, se podrían considerar, a modo de síntesis, los siguientes objetivos generales para el presente trabajo.

- i) Realizar un reconocimiento de campo de las labores mineras del grupo La Sierre y sus zonas adyacentes.
- ii) Caracterizar la zona minera del sector Norte de Carreña de Cabrales (Mina La Sierre), su contexto histórico y las características geológicas, climatológicas, hidrológicas e hidrogeológicas de la zona; se ha efectuado un análisis de las características metalogenéticas del yacimiento a partir del estudio de muestras minerales recogidas en campo.
- iii) Recoger y analizar muestras de suelo del entorno de la mina para determinar la afección que sobre él ha tenido la actividad minera. Mediante métodos estadísticos y mapas geoquímicos se han interpretado los resultados obtenidos, determinando cuáles son las zonas del terreno en las



que existe una concentración de contaminantes elevada. Finalmente, se ha realizado un análisis de riesgos con el fin de determinar el peligro que supone la presencia en el terreno de sustancias potencialmente tóxicas para la salud de posibles receptores.

## 2. ZONA DE ESTUDIO: CONTEXTO GEOLÓGICO

### 2.1. LOCALIZACIÓN Y ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS

La zona de estudio es el entorno de la antigua Mina Amelia, también conocida como mina Ninón o La Sierre, como se denomina en este trabajo. Se trata de una mineralización Co-Ni-Cu, la cual fue explotada entre mediados del siglo XIX y la última década del siglo XX. Se encuentra muy cerca de la localidad de Carreña de Cabrales, en el concejo de Cabrales, Asturias. Para llegar a la zona de la mineralización se debe atravesar el pueblo por la carretera comarcal AS-114, girando a la izquierda a la altura de la iglesia. Se cruza un pequeño puente sobre el río “La Ría”, continuando por su margen izquierda hasta llegar al camino que conduce a la mineralización.



Figura 1. Situación del concejo de Cabrales.

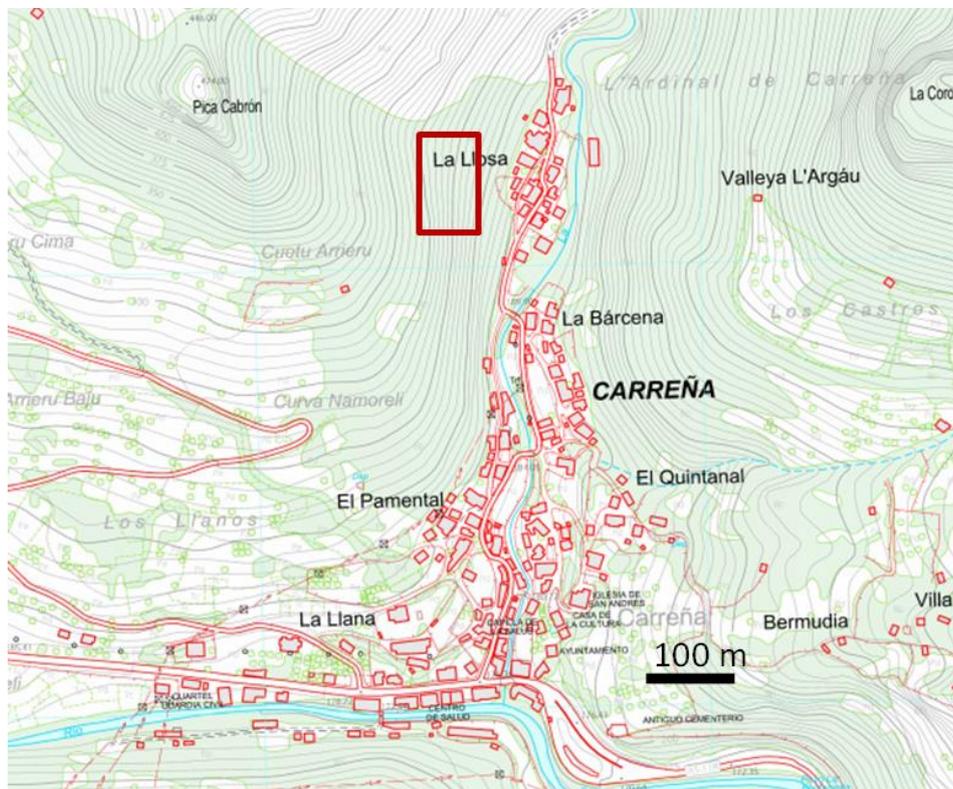


Figura 2. Situación de la zona de estudio.

### 2.1.1. Explotación minera

Se cree que esta mineralización comenzó a explotarse ya en el siglo XVI, aunque no existen pruebas fehacientes de que se aprovechara hasta mediados del siglo XIX, cuándo se la denominó "Mina Santa Amelia". Su explotación fue posterior a la de otros yacimientos de la zona, probablemente debido a la escasa calidad de los materiales más cercanos a la superficie, constituidos por pizarra margosa cargada de óxido de cobalto. La explotación del cobalto se



intensificó a partir de 1874, cuando Antonio Diestro se hizo cargo de la misma. Posteriormente fue explotada por “Sociedad Cántabra”. Gran parte de material extraído era transportado a Ribadesella, desde donde se enviaba para su venta en Reino Unido. La ley del material podía alcanzar el 18% en cobalto (Gutiérrez Claverol & Luque, 2000). Según este mismo autor, la mina contaba con 4 niveles de explotación en galerías, tres de los cuales son todavía accesibles mediante las bocaminas. Las dos bocaminas superiores están intercomunicadas.

En una zona cercana, al Este, se explotaron otras dos mineralizaciones, “El Castro” y “Las LluCIAS”, localizadas al nordeste de Carreña. En ambas se extrajo cobre, y en el caso de “Las LluCIAS” asociado a sulfuros de cobalto.

### **2.1.2. Características de la mineralización**

La mena está formada por un relleno macizo de entre unos pocos centímetros y 3 metros de espesor, de minerales con origen aparentemente epitermal.

La paragénesis está compuesta por calcopirita principalmente, con pequeños contenidos en pirita, bravoita ((Ni, Co, Fe)S<sub>2</sub>) y cobaltita (CoAsS). También aparecen minerales de alteración del Cu, Co, Ni y Fe, especialmente eritrina (Co<sub>3</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O), annabergita (Ni<sub>3</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O) y heterogenita (CoO(OH)) (Gutiérrez Claverol & Luque, 2000). En 1988 el IGME elaboró un interesante trabajo de índole metalogénica del corredor Cabrales-Puente Viesgo en el que se estudia, entre algunas otras, la mineralización de Carreña. Lo más destacable de este trabajo es la elaboración original de una cartografía geológica de detalle del área de Carreña, con algunos cortes interpretativos. Se cita la siguiente paragénesis mineral: Calcopirita-pirita-bravoita-cobaltita-calcosina-goethita-lepidocrocita-malaquita. La mineralización se considera, en este trabajo, estratiforme e intensamente silicificada.

Finalmente, en 1998 Flórez realiza un destacado estudio de mineralogía y geoquímica del depósito en base al estudio de muestras recogidas en el interior de las labores. Señala este autor la presencia masiva de piritas enriquecidas en Cu-Co-Ni y de calcopirita, constituyendo la aportación más destacable el haber determinado mediante microtermometría de inclusiones fluidas la temperatura de formación de la mineralización, que sitúa entre 90 y 110 °C.



### 2.1.3. Situación actual

En la actualidad se pueden encontrar accesibles tres bocaminas y tres escombreras, cuya situación se representa, de manera aproximada, en la siguiente figura:



Figura 3. Mapa de situación de escombreras y bocaminas.

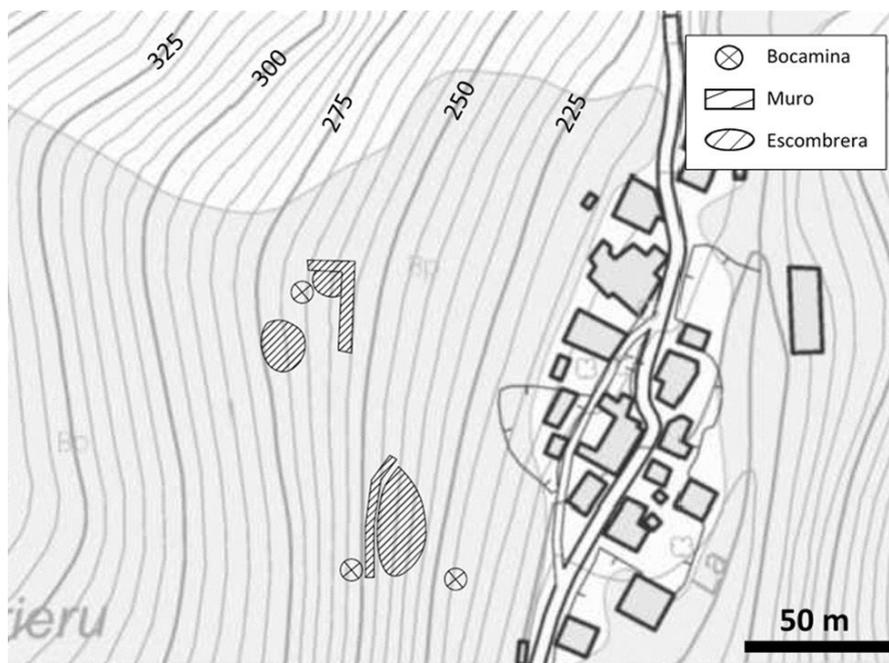


Figura 4. Mapa topográfico de la zona de estudio.



En las cotas inferiores, a unos 220 m.s.n.m., y en la zona sur se encuentra la primera bocamina, sobre la que se encuentran los restos de una escombrera, a la que se denominará en adelante “Escombrera Sur”.



**Figura 5. Bocamina Sur (o inferior)**



A unos 20 metros de altura sobre la Bocamina 1 (inferior) se encuentra la Bocamina 2 (o intermedia), justo por encima de la Escombrera Sur.



**Figura 6. Bocamina 2 (o intermedia).**

En las inmediaciones se pueden encontrar indicios de minerales de cobalto, arsénico y cobre, en general tapizando fragmentos de la roca de caja. Son fácilmente reconocibles, dadas sus llamativas tonalidades.



**Figura 7. Minerales de cobalto, cobre y arsénico.**



Al norte, y a una cota de aproximadamente 265 metros se encuentra la tercera bocamina, acompañada de dos zonas de escombrera.



**Figura 8. Bocamina 3 (o superior).**



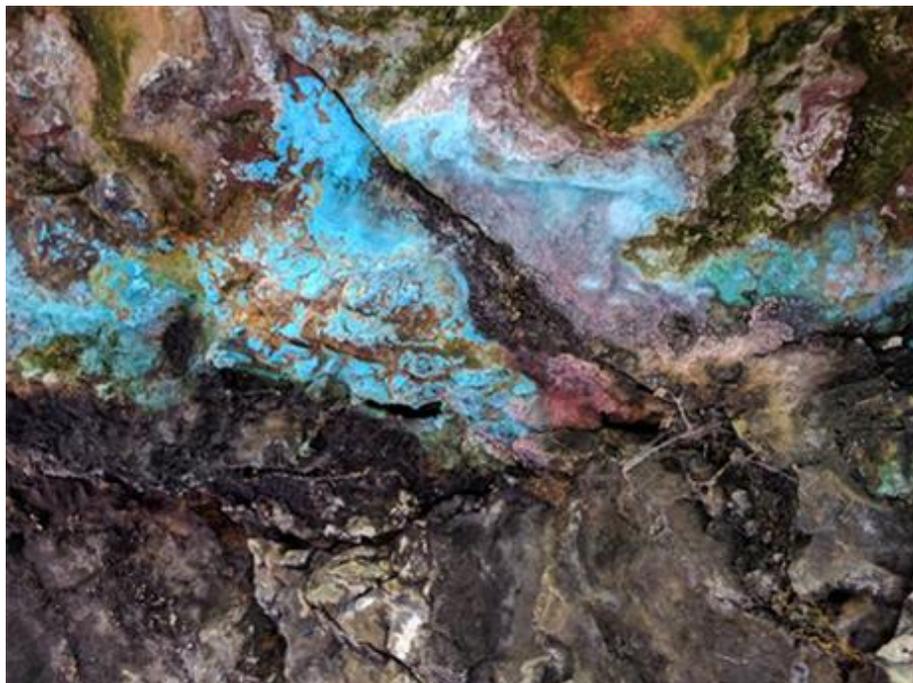
**Figura 9. Escombrera de la zona superior.**



En las cotas más altas, a unos 280 m.s.n.m., por encima de la zona de escombreras norte, se encuentra una zona de galerías de explotaciones conectadas con galerías naturales, que actualmente se utiliza como cobijo del ganado. En las paredes de estas galerías se observan eflorescencias de sulfatos, tal y como se muestra en la fotografía siguiente:



**Figura 10. Vista de las labores superiores.**



**Figura 11. Yeso (azul) y eritrina (morado) en el techo de las galerías superiores.**



## 2.2. LITOESTRATIGRAFÍA

La zona de estudio se encuentra enmarcada dentro de la Región de los Picos de Europa, que es la unidad más oriental de las definidas en Zona Cantábrica. La Unidad de los Picos de Europa está delimitada por al oeste y norte por la región del Manto de Ponga y al sur por la Región del Pisuerga-Carrión. Al oriente se encuentra cubierta por los materiales mesozoico-terciarios de la cuenca vasco-cantábrica.

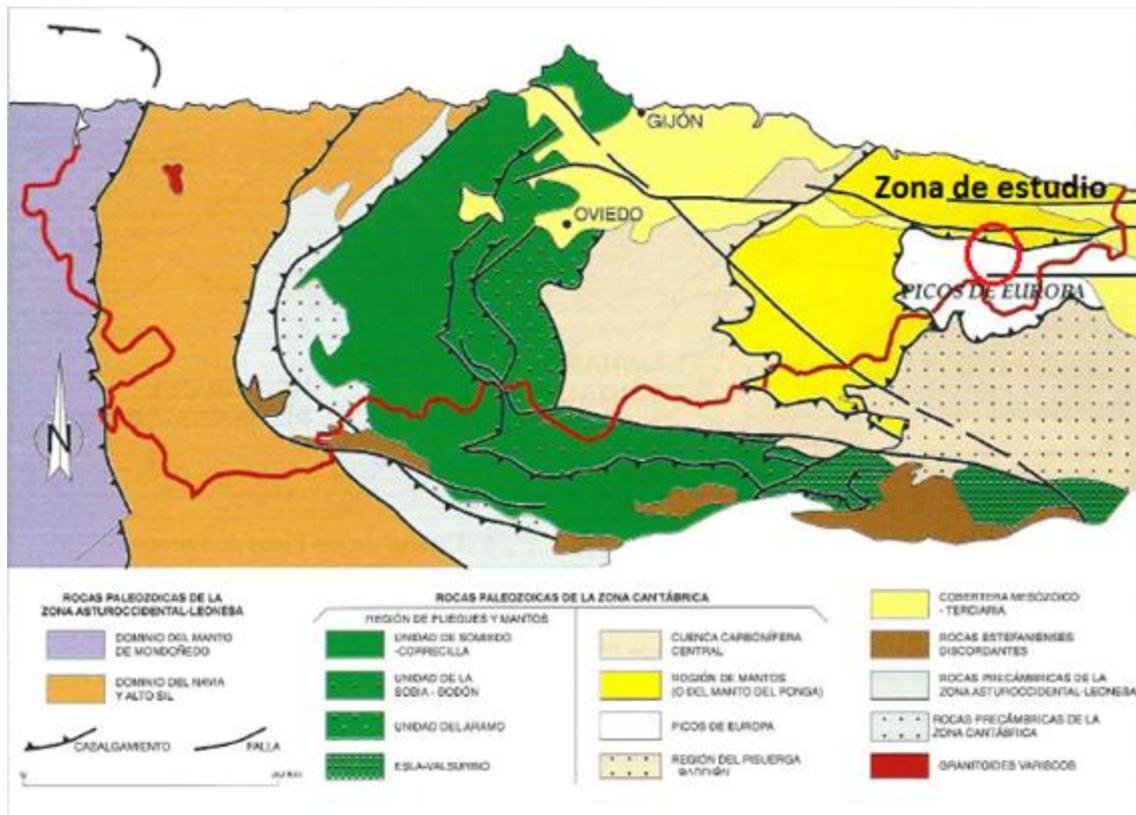
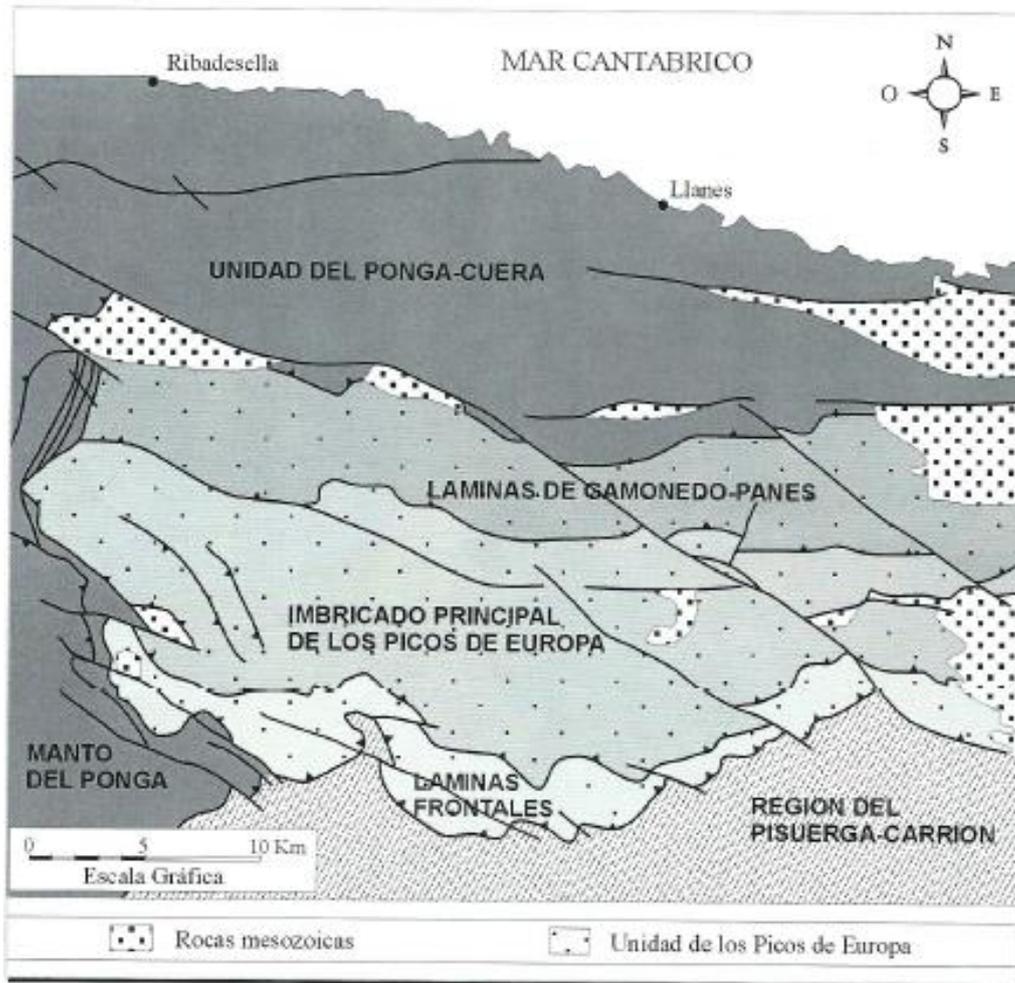


Figura 12. Encuadre geológico de la zona de estudio.

De acuerdo a sus características estratigráficas y estructurales, la Unidad de Picos de Europa puede subdividirse en tres conjuntos de norte a sur: Láminas de Gamonedo-Panes, Imbricado Principal y Láminas Frontales. El conjunto "Imbricado Principal" se encuentra superpuesto a las Láminas de Gamonedo-Panes, y está principalmente formado por calizas del Carbonífero. La "Unidad Frontal", por su parte, se encuentra al sur del Imbricado, y presenta en su zona media sedimentos detríticos del Carbonífero.



**Figura 13. Regiones de la unidad Picos de Europa (Marquínez & Adrados, 2007).**

La Unidad de Picos de Europa presenta materiales de edades que abarcan desde el Cámbrico Inferior hasta el Pérmico, con un gran predominio de las calizas carboníferas, acompañadas, aunque en menor medida, de cuarcitas y pizarras de otras edades.

Estructuralmente es una zona donde predominan los cabalgamientos, con presencia también de numerosos pliegues y fallas. Las superficies de cabalgamiento son principalmente planas y con buzamientos hacia el norte, y dan lugar a una estructura de escamas. En las proximidades de las superficies de cabalgamiento, y paralelos a la dirección de los mismos, se pueden encontrar pliegues de pequeña o mediana escala, a menudo relacionadas con fallas. Las fallas principales presentan una orientación ONO-ESE (Gutiérrez-Claverol & Luque, 2000). A continuación se describen las litologías principales de la zona de estudio, que se disponen como muestra la siguiente columna estratigráfica:

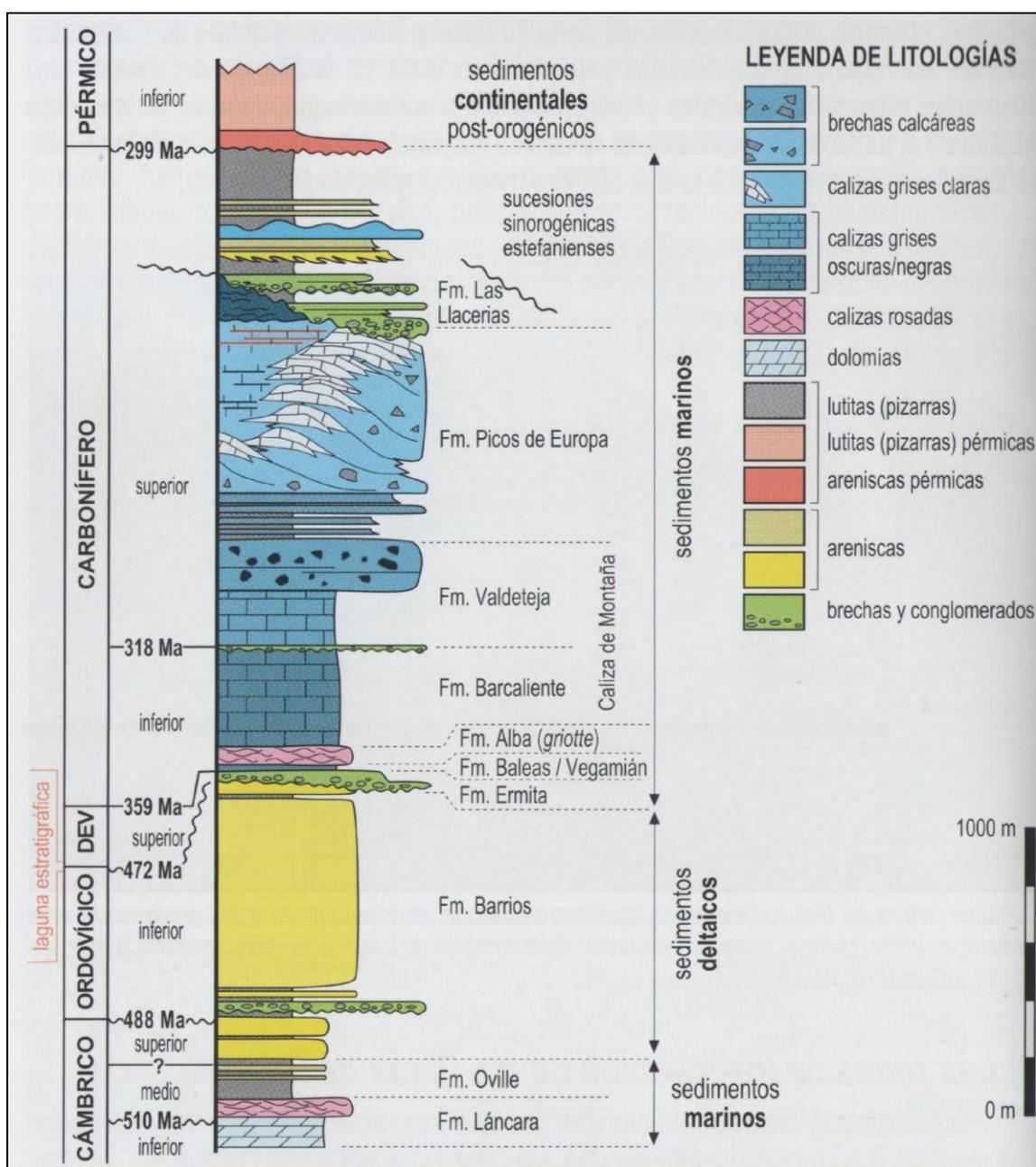


Figura 14. Columna estratigráfica de la Unidad Picos de Europa (Adrados, 2010).

### Formación Barrios

La Fm. Barrios, que data del Ordovícico Inferior, está formada principalmente por cuarcitas de color claro o blanco amarillento, con una potencia que puede superar los 700 metros en la zona de Carreña. En ocasiones aparecen intercaladas con pizarras verdosas.

En la zona de Sur de los Picos de Europa no aparece, probablemente debido a que ha sido erosionada. En la hoja de Carreña (hoja 56 del Mapa Geológico Nacional) forma dos bandas:



una en el borde norte, formando la vertiente sur de la Sierra de Cuera; y otra al sur de Arenas de Cabrales que se extiende hasta el desfiladero de la Hermida.

### **Formaciones Barcaliente y Valdeteja**

Estas dos formaciones forman parte de la “Caliza de Montaña”, de edad Carbonífero (Namuriense a Westfaliense) y se encuentran sobre la “Caliza Griotte”. Están constituidas principalmente por calizas de espesores variables, depositadas en un ambiente sumergido profundo. La Fm. Barcaliente está formada por calizas oscuras y laminadas, que pueden alcanzar un máximo de 400 metros de potencia. La zona inferior está formada por calizas micríticas oscuras. Sobre ésta se encuentra la Fm. Valdeteja, formada por calizas masivas, de grano más grueso y mayor contenido en fósiles que la Fm. Barcaliente. Tiene un espesor variable, entre 200 y 300 metros.

### **Formación Picos de Europa**

La Fm. Picos de Europa está constituida por importantes espesores de caliza, que varían desde los 500 hasta los 800 metros. En algunas zonas presenta niveles de hasta 100 metros de potencia de calizas margosas o lutitas. Las calizas se formaron durante un largo periodo de sedimentación, que abarcó desde el Westfaliense hasta el Cantabriense.

La parte inferior, de unos 100 metros de espesor, se caracteriza por el tamaño de grano fino y el color blanco intenso en fractura, presentando en ocasiones finas capas (de hasta decímetros de espesor) de caliza de grano fino y color oscuro y pizarras. En la zona al sur de Covadonga, sobre las calizas de la Formación Valdeteja aparece una capa de aproximadamente 40 metros de espesor de calizas bioclásticas y pizarras, que se van transformando lateral en calizas blanquecinas, lo que hace difícil establecer el límite entre las calizas de la Fm. Picos de Europa y la Calizas de Montaña.

La parte superior está formada por calizas grises rosadas, con intercalaciones de capas de calizas rojas brechoides, similares a la caliza “Griotte”. Estas capas tienen espesores de hasta 400 m de potencia en algunos puntos.

### **Formaciones Lebeña y Puentellés**

La Fm. Lebeña, de edad Estefaniense, consta de secuencias de conglomerados y brechas calcáreas, areniscas y lutitas. Su espesor es muy variable lateralmente, llegando a alcanzar los 700 m. Presenta características mixtas de formaciones litorales y turbidíticas. Los conglomerados calcáreos son de espesor importante en algunas zonas, por lo que algunos autores los consideran una subdivisión litoestratigráfica (Miembro San Carlos).



La Fm. Puentellés, de edad similar a Lebeña, está formada por calizas y calizas margosas, generalmente de grano fino y color oscuro. Alcanzan su máximo espesor en la zona de Puentellés, junto al río Deva, llegando a los 500 metros, y disminuye hacia el oeste siendo mínimo en Arenas de Cabrales.

### **Formación Cavandi**

La Fm. Cavandi se encuentra sobre las calizas de Puentellés y es de edad Estefaniense Superior. Está constituida principalmente por lutitas y areniscas, intercaladas con capas calcáreas procedentes de avenidas de derrubios que pueden alcanzar hasta los 25 metros de espesor. Se formó probablemente a partir de depósitos acumulados en una cuenca marina profunda alimentada por sistemas turbidíticos conectados, probablemente, con sistemas deltaicos. En la zona sur está bien delimitada, mientras que en la norte apenas se distingue de la Fm. Lebeña.

Como se puede ver en el mapa geológico siguiente, en las inmediaciones de Carreña llegan a aflorar materiales no descritos en el listado anterior (las calizas cámbricas de la Fm. Láncara, más antiguos que la Fm Barrios y depósitos mesozoicos discordantes –en tonos verdes) pero que se sitúan a más de 2 kms de la mineralización objeto de estudio y, por lo tanto, no se consideran. Estructuralmente, el rasgo más destacado es el apilamiento de frentes de cabalgamiento paralelos entre sí, de trazado aproximado E-W.

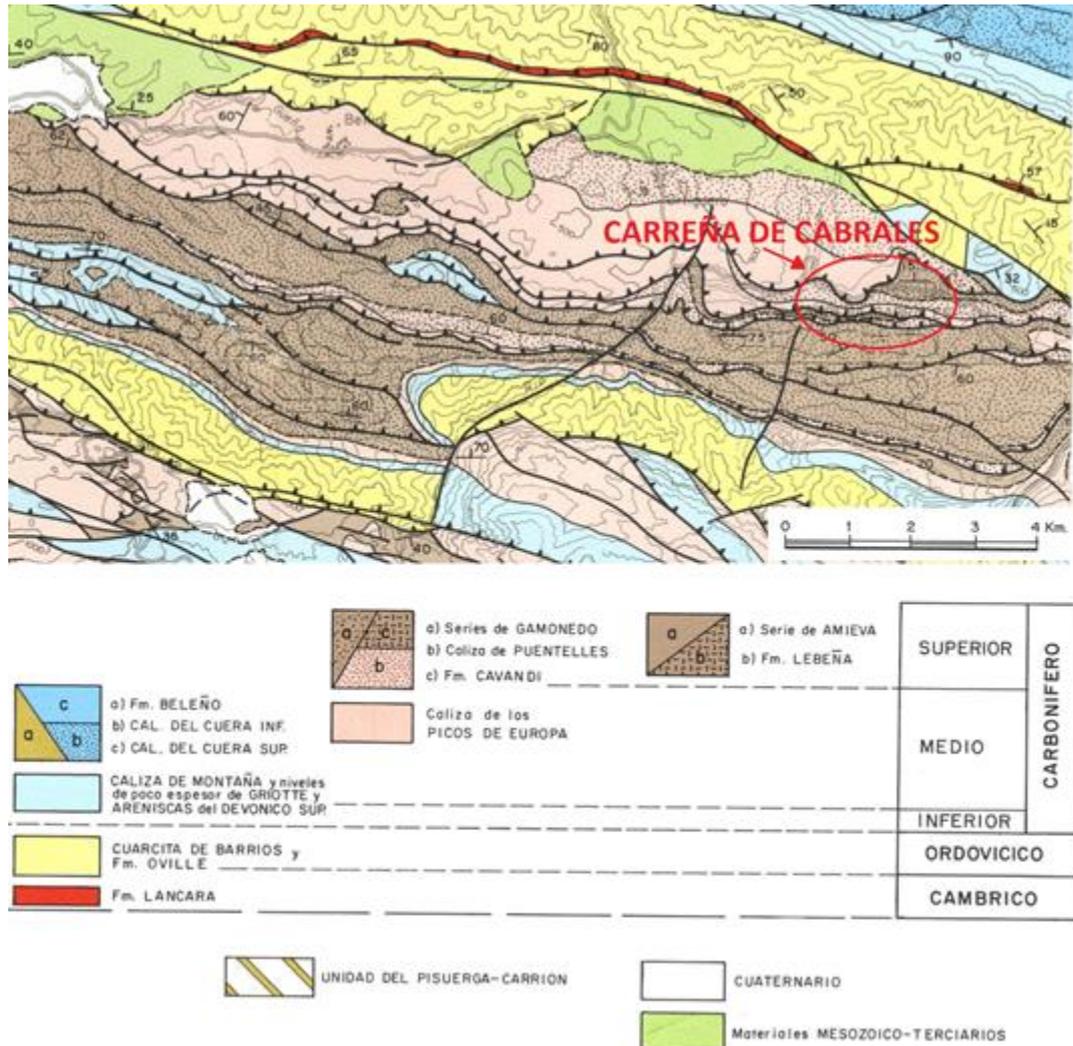


Figura 15. Mapa geológico de la zona norte del sector de Picos de Europa (Marquínez, 1989).

Si se reduce la escala de observación, existe un nuevo mapa geológico de mayor detalle (IGME, 1988) que, como se puede observar en la figura siguiente, sitúa la mineralización de Carreña sobre las calizas blancas de la Fm. Picos de Europa, cerca del frente de cabalgamiento en virtud del cual las cuarcitas ordovícicas se levantan hasta igualarse con los sedimentos marinos del Carbonífero Superior.

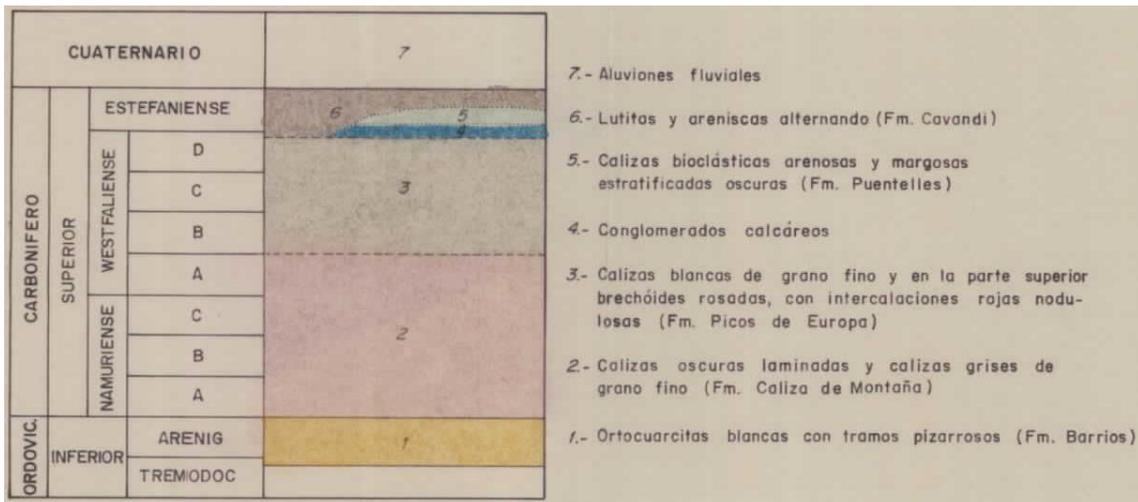
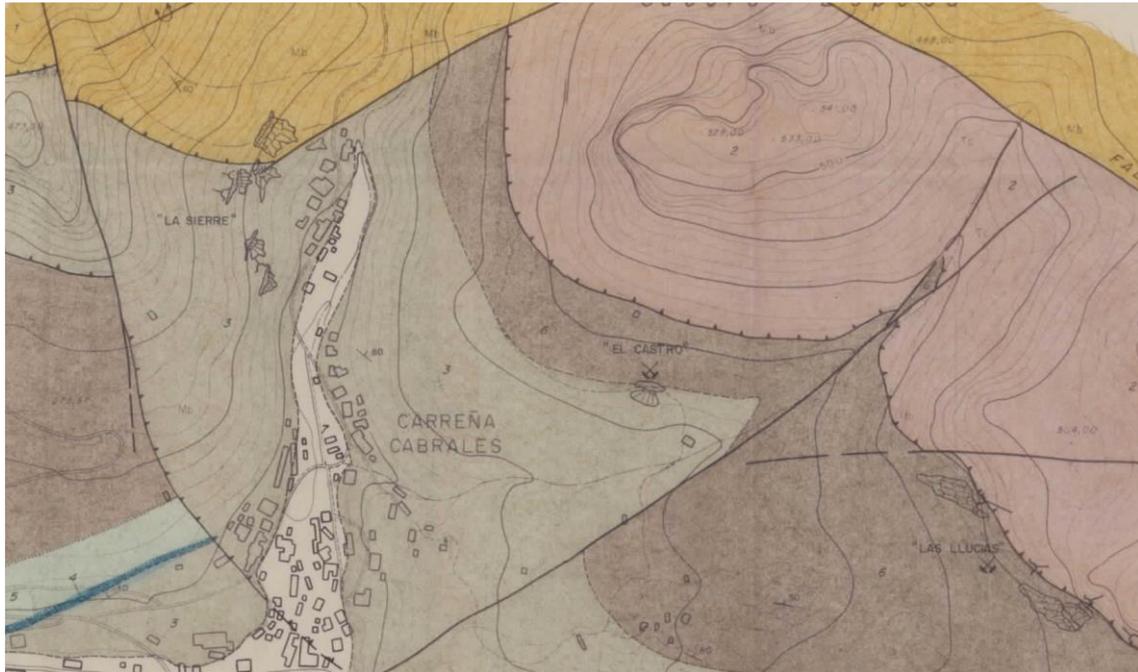


Figura 16. Cartografía de detalle del área adyacente a la mineralización de Carreña (IGME, 1988).

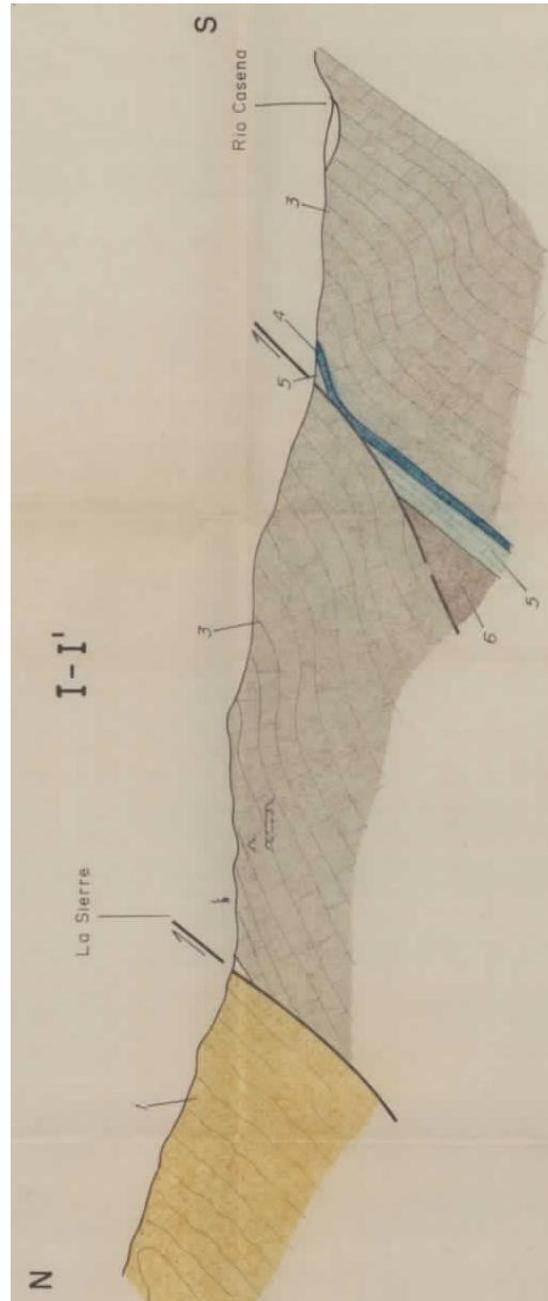


Figura 17. Corte geológico N-S sobre el mapa anterior, a la altura de la mineralización de Carreña (IGME, 1988).

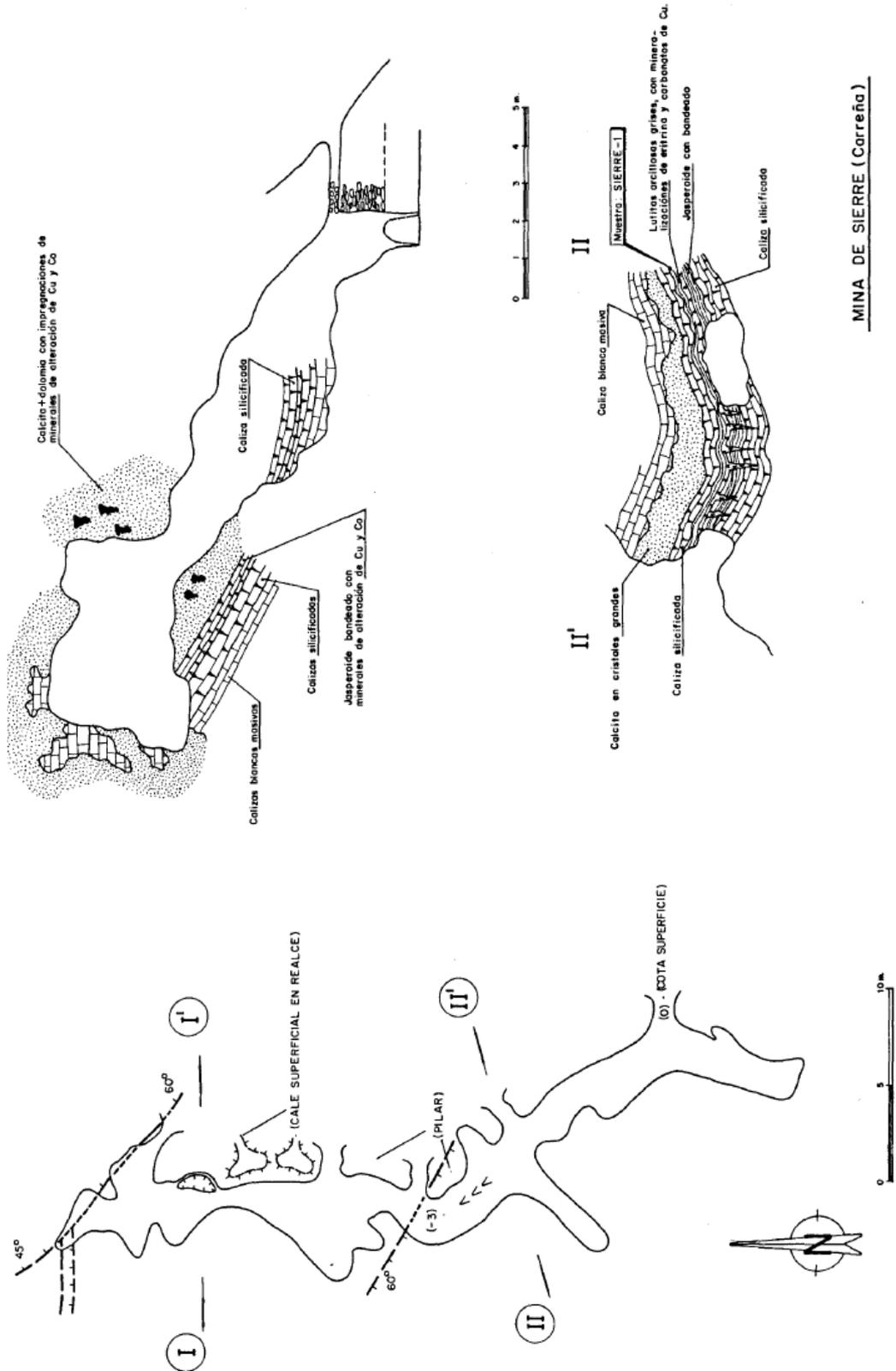


Figura 18. Morfología de las labores superiores de la mineralización de Carreña y secciones transversales representativas (IGME, 1988).



### 2.3. CLIMATOLOGÍA, HIDROLOGÍA E HIDROGEOLOGÍA

#### *Climatología*

El clima en el concejo de Cabrales se caracteriza por temperaturas templadas y precipitaciones abundantes durante todo el año. Las variaciones climáticas locales pueden ser importantes debido a la accidentada orografía, ya que el concejo ocupa parte del Macizo Central de los Picos de Europa.

La estación climatológica más cercana a la zona de estudio es la de Benia de Onís, que se encuentra a una distancia de la misma de unos 10 km y a una cota de 220 msnm, es decir, aproximadamente 30 m más baja que la media de la zona de estudio, muy similar, por tanto.

Con los datos medios mensuales de precipitación y temperatura disponibles en [www.climate-data.org](http://www.climate-data.org) se ha realizado un estudio climático. Según esta fuente, la temperatura media anual es de 13,2°C y la precipitación media anual es superior a 800 mm. Para realizar el estudio es necesario calcular la Evapotranspiración Real, que se estima teniendo en cuenta la Evapotranspiración Potencial. La Evapotranspiración potencial (ETP) es la máxima evapotranspiración posible bajo las condiciones existentes de temperatura, cuando el suelo está abundantemente provisto de agua. Por su parte, la Evapotranspiración real (ETR) es la evapotranspiración que ocurre con las condiciones reales de saturación del suelo.

Los valores de Evapotranspiración Potencial y Real se han calculado mediante el método de Thornthwaite, que relaciona la evapotranspiración con factores climáticos, tales como la temperatura, la latitud, etc.:

$$ETP = 16 \cdot L \cdot (10 \cdot t/I)^a$$

#### **Ecuación 1. Cálculo de la Evapotranspiración según el método de Thornthwaite.**

Donde:

-t es la temperatura mensual media, expresada en °C

-a: Factor dependiente de I, Se obtiene mediante la siguiente expresión:

$$a = 0,0000000675 \cdot I^3 - 0,0000771 \cdot I^2 + 0,01792 \cdot I + 0,49239$$

-I es el Índice de calor anual. Es la suma de los índices de calor mensual (i), que son a su vez función de la temperatura media:

$$i = (t/5)^{1,514}$$



-L es un factor de corrección de las horas de luz mensuales, y por tanto de la latitud. Se calcula teniendo en cuenta las horas de luz diarias ( $N_i$ ) a la latitud del emplazamiento (aprox.  $43^\circ$ ) y el número de días del mes ( $N_d$ ), de la forma:

$$L_i = N_d/30 \cdot N_i/12$$

**Ecuación 2. Corrección por latitud (método de Thornthwaite).**

Con este método se obtienen los siguientes datos de Evapotranspiración Potencial:

MES	Precip. Media (mm)	Tª media (°C)	i	Nº Horas de Luz	L	ETP (mm)
Octubre	85,0	14,3	4,91	11,1	0,96	56,20
Noviembre	107,0	11,0	3,30	9,8	0,82	33,76
Diciembre	87,0	9,0	2,43	9,0	0,78	24,47
Enero	66,0	7,5	1,85	9,3	0,80	19,79
Febrero	57,0	8,2	2,11	10,5	0,82	22,75
Marzo	55,0	10,3	2,99	11,8	1,02	38,45
Abril	84,0	11,5	3,53	13,3	1,11	48,63
Mayo	59,0	13,8	4,65	14,6	1,26	70,47
Junio	51,0	16,9	6,32	15,3	1,28	93,83
Julio	39,0	19,1	7,61	15,1	1,30	112,79
Agosto	53,0	19,3	7,73	14,0	1,21	106,04
Septiembre	65,0	17,8	6,84	12,6	1,05	82,85
<b>Año</b>	<b>808,0</b>	<b>13,2</b>				<b>710,04</b>

**Tabla 2. Evapotranspiración Potencial según Método de Thontwaite.**

En la siguiente tabla se resumen los parámetros anteriores, así como los valores medios mensuales de evapotranspiración real, déficit y exceso, así como el valor de la lluvia útil correspondiente. Asimismo, se recogen también los valores de la precipitación de un año seco y un año húmedo. Todos estos valores se consideran extrapolables a la zona de estudio.

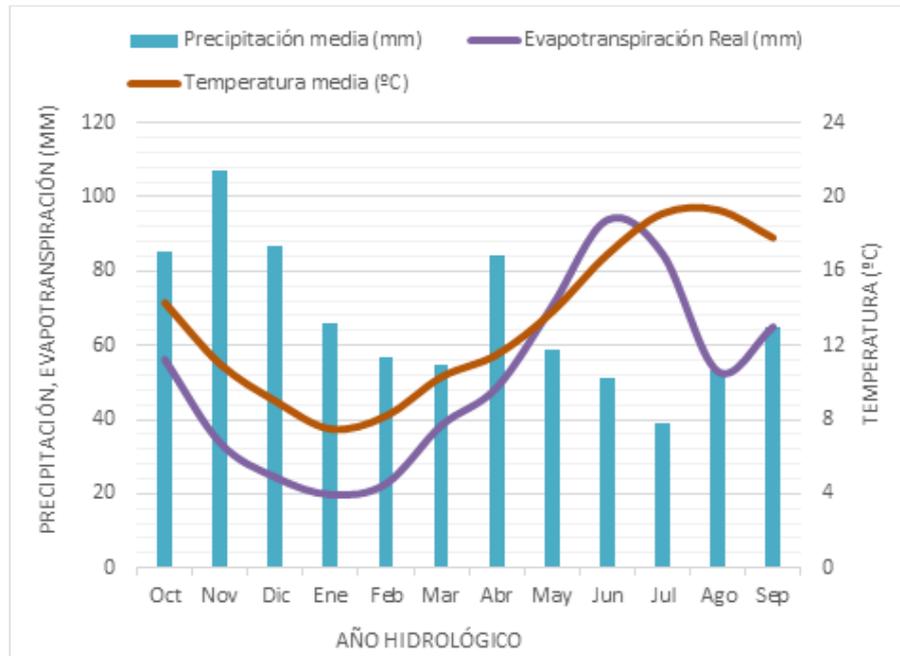
BENIA DE ONÍS	Octubre	Noviembre	Diciembre	Enero	Febrero	Marzo	Abril	Mayo	Junio	Julio	Agosto	Septiembre	AÑO		
Precipitación (mm)	85	107	87	66	57	55	84	59	51	39	53	65	808		
Temperatura media (°C)	14.3	11	9	7.5	8.2	10.3	11.5	13.8	16.9	19.1	19.3	17.8	13.2		
Evapotranspiración Potencial (mm)	56.2	33.8	24.5	19.8	22.8	38.5	48.6	70.5	93.8	112.8	106.0	82.8	710		
Evapotranspiración Real (mm)	56.2	33.8	24.5	19.8	22.8	38.5	48.6	70.5	93.8	84.7	53.0	65.0	611		
Reserva (mm)	0	28.8	100	100	100	100	100	100	88.5	45.7	0	0	763		
Déficit (mm)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	28.1	53.0	17.8	99		
Superávit (mm)	0	2	62.5	46.2	34.2	16.5	35.4	0	0	0	0	0	197		
													Precipitación útil (mm)	197	
														Precipitación año seco (mm)	606
														Precipitación año húmedo (mm)	1010

**Tabla 3. Valores climatológicos para un año hidrológico medio en Benia de Onís.**



Como se puede observar, la precipitación de un año hidrológico medio es de unos 808 mm, de los que se evapotranspiran 611 mm, por lo que la lluvia útil resulta de 197 mm/año. En cuanto a la reserva, se deduce que está llena de diciembre a mayo, y se generará escorrentía de noviembre a abril, corresponde al superávit o exceso de agua en esos meses. Por otra parte, sólo existe déficit en los meses de julio, agosto y septiembre.

Algunos de estos valores calculados se representan gráficamente en la siguiente figura:

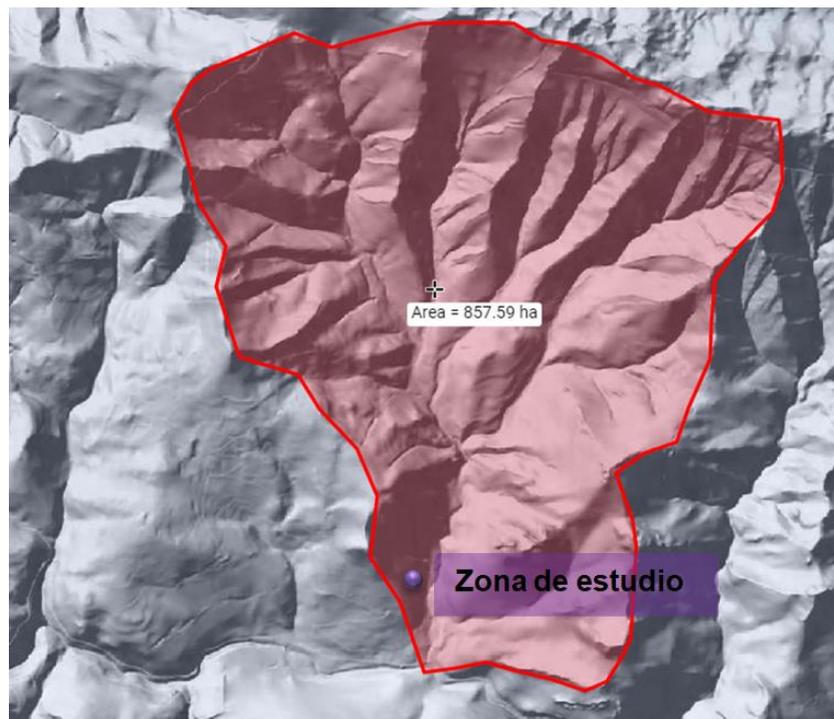
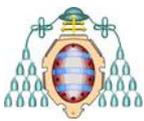


**Figura 19. Variación de precipitación, temperatura y evapotranspiración real a lo largo de un año hidrológico medio en la zona de estudio.**

### *Hidrología*

La zona de estudio se sitúa dentro de la cuenca del Arroyo “La Ría”, que cuenta con una elevada pendiente media (la cota disminuye desde los 800 m en el nacimiento de sus afluentes, en la sierra del Cuera hasta los 200 m en el punto en el que el arroyo La Ría cede sus aguas al río Casaño en Carreña de Cabrales en una distancia de unos 3,7 km) y presenta morfología de abanico. Sus principales tributarios son las riegas/regatos de La Tontilla, Los Bolugos, Samartín, Pedrú, Rijaba y Alisa (ver siguiente figura). El río Casaño, en el que desemboca, es afluente por su margen izquierda del salmonero río Cares, que a su vez lo es del río Deva. Este corto río de montaña es uno de los ríos trucheros más limpios y cristalinos de la región.





**Figura 21. Cuenca hidrográfica del arroyo La Ría (<http://contenido.ign.es/iberpix2/visor/>)**

La superficie total de la cuenca son unos 8,6 km<sup>2</sup>. El arroyo se encuentra encauzado de forma artificial en su recorrido por la localidad de Carreña. En el tercio norte de la cuenca, el subsuelo está configurado por la Fm Barrios, por lo que es esta área predominará la escorrentía frente a la infiltración. En los tercios central y sur existe predominancia de calizas (con contribuciones menores de otras litologías), por lo que la infiltración será algo más importante. En cualquier caso, dado lo abrupto del relieve, los flujos habrán de ser rápidos, promocionando la escorrentía superficial.

No se dispone de datos relativos al caudal ni a la calidad del agua del Arroyo La Ría. No obstante, a partir de la lluvia útil media anual anteriormente calculada (197 l·m<sup>-2</sup>·año<sup>-1</sup>), se puede estimar un caudal medio de este arroyo a la salida de su cuenca de unos 53 l/s.

#### *Hidrogeología*

Hidrogeológicamente, la zona de estudio se encuentra en la Unidad Picos de Europa-Panes, que ocupa parte de las provincias de Asturias, Cantabria y León. La situación de la misma se puede observar en la figura siguiente: está limitada al norte por el embalse de Palomera y el río Cares, al oeste con el río Sella y al sur por las poblaciones de Posada de Valdeón, Pido y Cabañes. Igualmente, limita al noroeste con el cauce del río Güeña, y al sureste con la Sierra de Mojones.



**Figura 22. Unidad hidrogeológica Picos de Europa-Panes (Pendás & Loredó, 2010).**

Los niveles almacén están constituidos principalmente por formaciones carbonatadas, y la estructura hidrogeológica y de drenaje está muy relacionada con las estructuras kársticas. El drenaje se produce a unos 800 m.s.n.m., formando grandes manantiales en las cabeceras de los ríos Deva, Udrón, Cares, Casaño y Sella. Los niveles almacén pueden llegar a tener potencias saturadas muy importantes, debido a la configuración estructural en escamas de la zona. Las principales formaciones almacén de la zona corresponden a las series “Serie carbonatada carbonífera de Picos de Europa” y “Serie carbonatada carbonífera de Carreña-Panes”. Ambas series carbonatadas carboníferas se componen de calizas y dolomías de permeabilidad alta o media, incluidas en la Caliza de Montaña (formaciones Barcaliente y Valdeteja), Formación Picos de Europa y Formación Puentellés, todas ellas de edad Carbonífero (ver apartado anterior).

Los distintos niveles están separados por intercalaciones pizarrosas que actúan como niveles impermeables, y la potencia en conjunto puede alcanzar los 2000 metros (IGME, 1980). En la base, se encuentran tres formaciones paleozoicas impermeables: la formación cuarcítica-pizarrosa “Barrios” (Ordovícico), la formación pizarrosa “Vegamián” del Carbonífero y la formación calizo-pizarrosa “Griotte” también del Carbonífero. Algunas de ellas además constituyen límites laterales del sistema, si bien pueden contener intercalaciones de materiales de mayor permeabilidad.

La recarga de los acuíferos tiene lugar por infiltración directa del agua de lluvia, mientras que la descarga se produce mediante los numerosos manantiales, algunos de ellos anteriormente mencionados, y por alimentación a los ríos Cares y Deva. Los recursos y reservas hídricas se muestran en la siguiente tabla:



	Sistema de acuíferos	Recursos (Hm <sup>3</sup> /año)	Reservas (Hm <sup>3</sup> )
Picos de Europa-Panes	Picos de Europa	250-450	500
	Carreña-Panes	200	200
	<b>TOTALES</b>	<b>450-650</b>	<b>700</b>

**Tabla 4. Reservas y recursos hídricos (IGME, 1984).**

La hidrología superficial está profundamente influida por las aguas subterráneas, ya que los ríos están alimentados por los manantiales de la zona, como ya se ha indicado. En algunos casos, estos ríos están explotados hidroeléctricamente, como es el caso de los ríos Dobra, Cares y Udrón.



### 3. TÉCNICAS INSTRUMENTALES Y METODOLOGÍA

#### 3.1. MUESTREO Y PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

Para definir la malla de muestreo se realizó un reconocimiento previo de la zona, con el fin de identificar bocaminas, escombreras, galerías y cualquier otro elemento de interés para la prospección de la contaminación. Todos estos puntos se encuentran en la ladera oriental del pico La Carbonera (tal y como se puede ver en la figura siguiente), por lo que es poco probable que se haya producido la migración de los posibles contaminantes hacia el oeste.

Atendiendo a estos criterios, se estableció una malla ortogonal de 30 puntos sobre la ladera este. Los nodos o puntos de muestreo están separados una distancia de 25 m y la malla cubre un área total de 12.500 m<sup>2</sup>.

Debido a problemas de acceso no se pudieron tomar muestras en dos de los puntos de la malla (que corresponderían a los nodos 1 y 29). De igual forma el punto 6 fue modificado (convirtiéndose en el punto 6') debido a la escasez de suelo en el punto original de la malla, y que impedía tomar una muestra adecuada. El punto 0, situado en una parcela en el interior de la población, sirve como referencia de las concentraciones de los suelos locales, al suponerse que no está afectado por la mineralización.

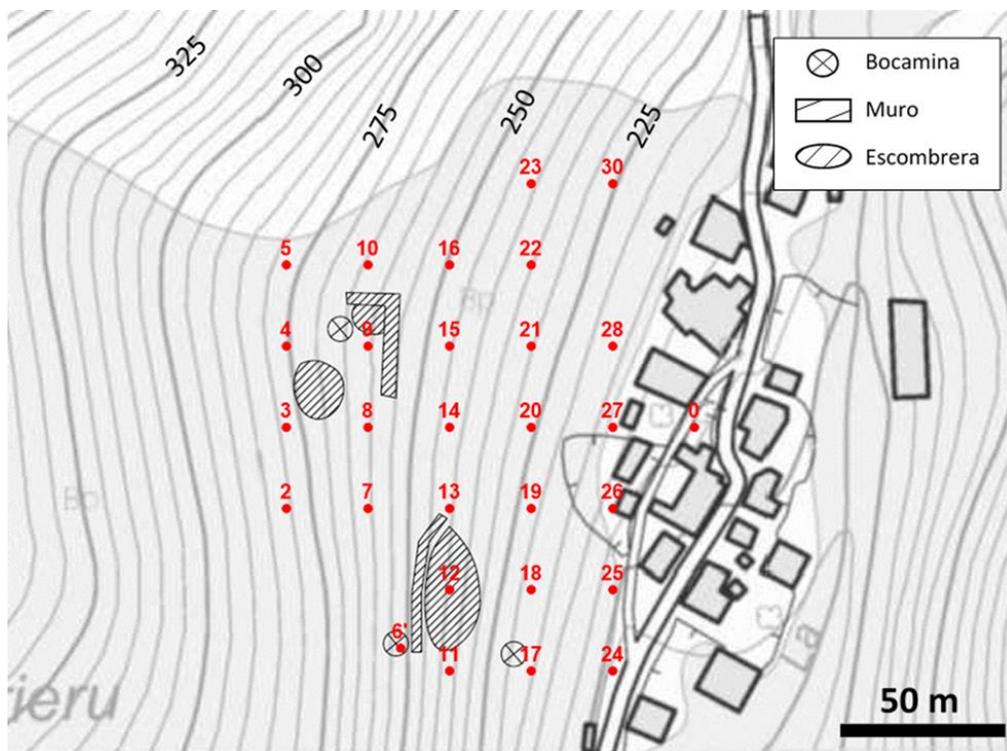


Figura 23. Situación de la malla de muestreo sobre un mapa topográfico. Las casas representadas al E son las últimas de la población de Carreña, en su parte más alta.



**Figura 24. Situación de la malla de muestreo sobre una ortofoto de la zona.**

Las muestras de suelo se tomaron en superficie, a una profundidad no superior a 20 cm, con una paleta. Previamente se retiró la capa superior del suelo con la ayuda de una pequeña azada. En cada punto se recogió aproximadamente 1 kg de muestra, y se almacenó en bolsas de plástico debidamente identificadas.

Posteriormente las muestras se llevaron al laboratorio, donde se dejaron secar al aire (para evitar la volatilización de Hg, en caso de estuviere presente) por espacio de una semana, para eliminar la humedad. Una vez secas se tamizaron, mediante dos tamices de luz de malla de 2 mm y 125  $\mu$ m respectivamente. Las fracciones finas se almacenaron en bolsas pequeñas, para proceder a su análisis mediante Fluorescencia de Rayos X (ver capítulo siguiente). Complementariamente se recogieron varias muestras de roca, (en la denominada "Bocamina 1" y en las galerías superiores), con las que elaboraron secciones pulidas que se estudiaron mediante microscopía óptica de polarización en modo reflexión (ver apartado 4.1 de este trabajo).



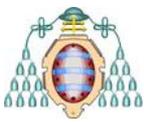
**Figura 25. Situación de las muestras de roca recogidas.**

A continuación, se describen brevemente las técnicas instrumentales empleadas.

### **3.2. MICROSCOPIA ÓPTICA DE POLARIZACIÓN**

Esta técnica tiene como objeto la identificación de las especies minerales presentes en una muestra a partir de la determinación de sus propiedades ópticas, permitiendo, simultáneamente, realizar apreciaciones texturales y morfológicas. Es por ello que éste es el método elegido para la determinación de los minerales presentes en las secciones pulidas de las rocas recogidas en la zona de estudio.

El microscopio petrográfico de polarización (ver figura siguiente) está equipado de una platina giratoria y dos filtros polarizadores, uno situado debajo de la platina (polarizador) y otro sobre ésta (analizador): mediante el estudio de las propiedades ópticas, esta técnica permite la identificación mineral y el estudio de texturas. La luz ordinaria está formada por ondas que vibran en todas las direcciones, mientras que la luz polarizada está constituida por ondas que vibran en un plano único o "plano de polarización". Los filtros polarizadores del microscopio están dispuestos de tal forma que las direcciones de polarización sean mutuamente perpendiculares y paralelas a los hilos del retículo del ocular (situado detrás del analizador). La distribución de los elementos del microscopio petrográfico permite trabajar con luz polarizada no analizada (LPNA) o con luz polarizada analizada (LPA). Para el primer caso se elimina el analizador del trayecto de la luz ya polarizada. En el segundo se inserta el analizador.



El microscopio petrográfico tiene un portaobjetivo giratorio con, normalmente, cuatro o cinco objetivos de diferentes aumentos. Para enfocar la muestra se ha de ajustar la distancia entre el objetivo y la misma. Esto se consigue a través de dos mandos, un tornillo macrométrico para ajustar distancias grandes y otro micrométrico para el ajuste fino o de pequeñas distancias. Para estudiar este fenómeno en los minerales el microscopio de polarización cuenta con los siguientes elementos:

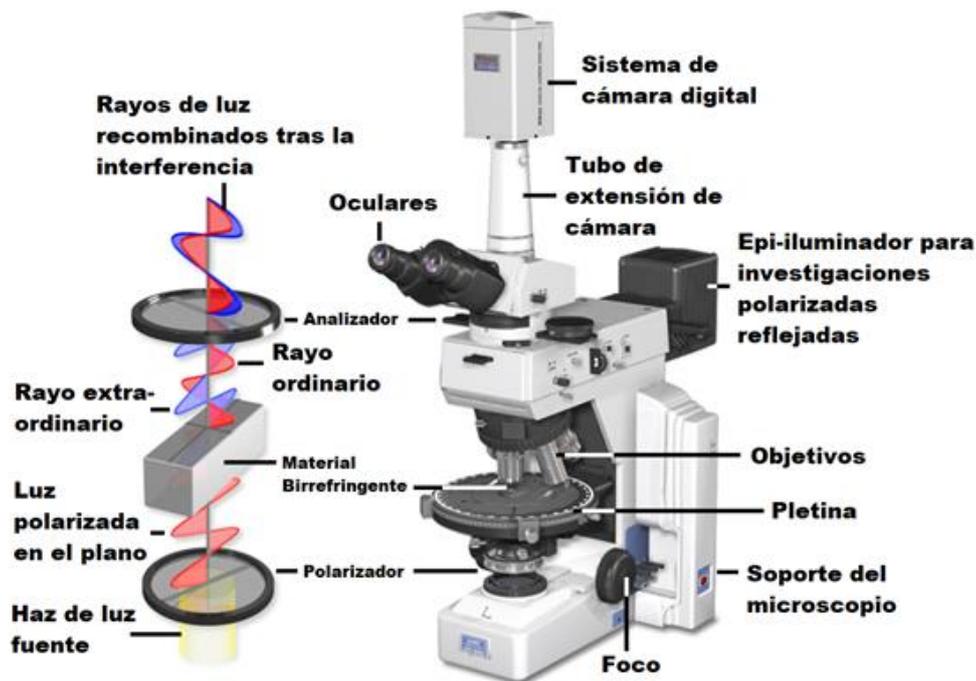


Figura 26. Componentes del microscopio óptico de polarización (Modificado de: <https://www.microscopyu.com>)

Para identificar correctamente un mineral y describirlo, se deben analizar distintos parámetros como: la forma, el color, el tipo de exfoliación, las diferencias del índice de refracción, los colores de interferencia, las posiciones de extinción y las maclas y zonaciones de los cristales. Todos ellos se describen con detalle en cualquier manual de mineralogía (por ejemplo, Raith et al., 2012).

### 3.3. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Al igual que la fluorescencia (ver apartado siguiente), este método se basa en la utilización de Rayos X. El método consiste en aplicar un haz de Rayos X sobre la muestra de estudio, para, con los resultados obtenidos poder dar información de los sólidos cristalinos que se encuentran en ella.

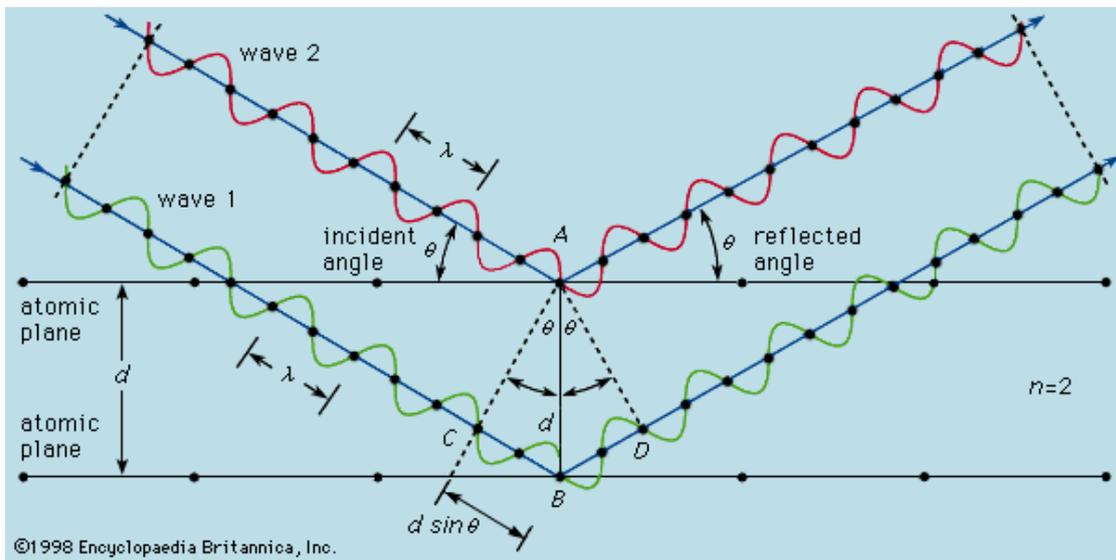
El funcionamiento de esta técnica se basa en la Ley de Bragg. La interacción entre la materia cristalina y la radiación X da lugar a una dispersión. En esta dispersión se producen interferencias



tanto constructivas como destructivas, es por ello que no se obtienen tantas dispersiones como electrones hay en el átomo. Si dos rayos están desfasados una longitud de onda se refuerzan y se origina la difracción. Por tanto, un haz difractado está compuesto de rayos coherentemente dispersados (todos con la misma longitud de onda). La relación entre esta radiación y la estructura del cristal viene dada por la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

Donde  $n$  es un número entero (orden de reflexión, generalmente 1),  $\lambda$  es la longitud de onda,  $d$  es el espaciamiento en Å entre planos reticulares paralelos y  $\theta$  el ángulo de incidencia.



**Figura 27. Condición de difracción y explicación de la ley de Bragg (www.britannica.com).**

Para que se dé la difracción se han de cumplir los siguientes requisitos:

- El espaciado entre las capas de átomos debe ser aproximadamente el mismo que la longitud de onda de la radiación.
- Los centros de dispersión deben estar regularmente dispuestos.

El haz de rayos X se puede hacer incidir sobre un cristal o sobre la muestra pulverizada. El método del monocristal es muy interesante para la resolución de estructuras cristalinas, pero es poco útil para la identificación de muestras con varios minerales. El método del polvo cristalino, al estar la muestra desorientada, permite disponer de un gran número de familias de planos reticulares que pueden difractar. En el estudio de monocristales es frecuente el empleo de imágenes fotográficas mientras que el resultado del análisis de muestras policristalinas se recoge en difractogramas.



### 3.4. ANÁLISIS ELEMENTAL POR FLUORESCENCIA DE RAYOS X

Esta técnica ha sido la elegida para conocer la composición química en metales de transición y metaloides de las muestras de suelo recogidas en la zona de estudio. Una de sus ventajas es que es una técnica no destructiva y que existen equipos portátiles que permiten realizar las mediciones in situ, aunque en este caso se realizaron en el laboratorio.

El principio de funcionamiento de este equipo se basa en la estructura atómica de la materia mineral de las muestras. En los átomos (modelo de Bohr) existen diferentes niveles de energía (K, L, M, etc.), en los cuales se van colocando los electrones, primero en los de menor energía (K), aumentando a medida que estos se van llenando (L, M, etc.). A este estado se le denomina “estado fundamental”.

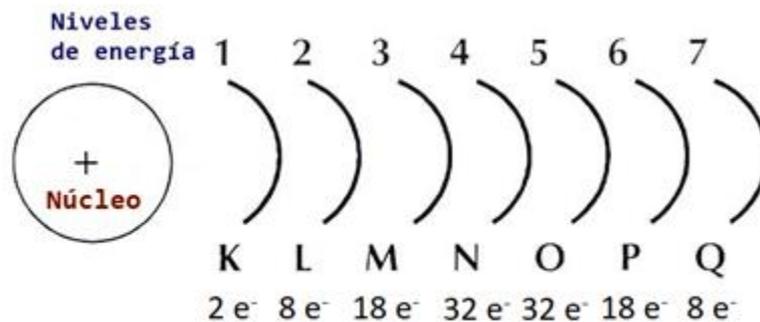


Figura 28. Esquema idealizado de los niveles de energía en un átomo y su número máximo de electrones. (<http://www2.uned.es>).

Al emitir un haz de rayos x hacia la muestra, se produce una interacción entre los electrones que da lugar al espectro característico de rayos x de los elementos presentes en la muestra medida. Este proceso de interacción ocurre en dos pasos:

- Excitación: los electrones emitidos por el haz de rayos X chocan contra alguno de los electrones de las capas más internas (K) (menor energía) del átomo, despalzándolos fuera de dicha capa.
- Emisión: el átomo que ha perdido uno de sus electrones internos tiende a volver a su estado fundamental, por lo que alguno de los electrones de las capas más externas ocupa el hueco dejado. Éste proceso da lugar a un desprendimiento de energía que será igual a la diferencia de energía entre el nivel en el que se encontraba el electrón y el nivel al que se saltó para volver el átomo al estado fundamental. Este proceso se ilustra en la siguiente figura:

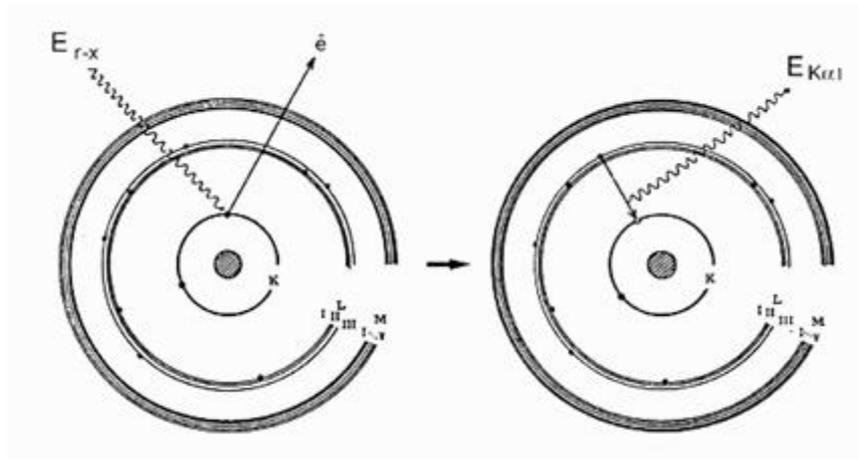
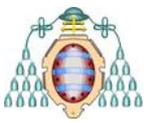


Figura 29. Proceso de Excitación-Emisión (<http://www2.uned.es>).

Al incidir la energía emitida por el haz sobre los átomos más internos si ésta es suficiente puede dar lugar a la emisión de un electrón de la capa K, por lo que su hueco será ocupado por uno de los de las capas superiores (de mayor energía, generalmente L), y a su vez al quedar un hueco en una capa superior este será ocupado por otro de otra capa superior (M), dando lugar a un efecto escalonado.

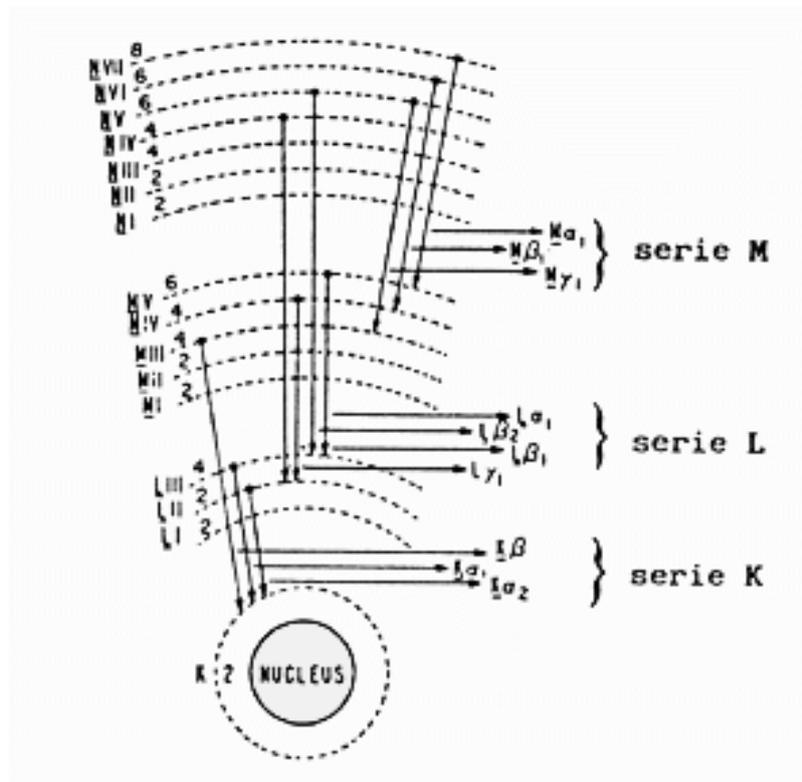


Figura 30. Emisiones de radiación fluorescente de las diferentes capas (<http://www2.uned.es>).



Al ser la energía de los niveles de cada átomo características de cada uno de ellos, la energía emitida durante el proceso de emisión será también característica de cada átomo, no dependiendo generalmente de la sustancia en que se encuentre. Esta energía será la medida por el detector del equipo y, como ya se mencionó, es característica para cada elemento de la tabla periódica, por lo que se podrá determinar qué elementos existen en la muestra, así como la cantidad de cada uno de ellos.

Entre sus desventajas se encuentran la pérdida de fiabilidad con elementos ligeros, aquellos con menor masa atómica que el S, y la imposibilidad de medir los aún más ligeros, con masa inferior al magnesio. Otra desventaja es la necesidad de tratar las muestras para que no presenten un espesor elevado, ya que no posee una elevada penetración, y la heterogeneidad de las medidas en una misma muestra puede llegar a ser un problema.

### **3.5. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO**

El Microscopio Electrónico de Barrido (SEM; *Scanning Electron Microscope*) es una herramienta muy útil en el estudio de muestras geológicas, dado que permite obtener imágenes de alta resolución de muestras preparadas en probeta pulida, así como analizar su composición elemental.

Se diferencia del microscopio óptico de polarización principalmente en el empleo de haces de electrones que interactúan con la muestra, en lugar de haces de luz (como en el caso de la microscopía de polarización). Esto permite visualizar y analizar minerales transparentes a la luz.

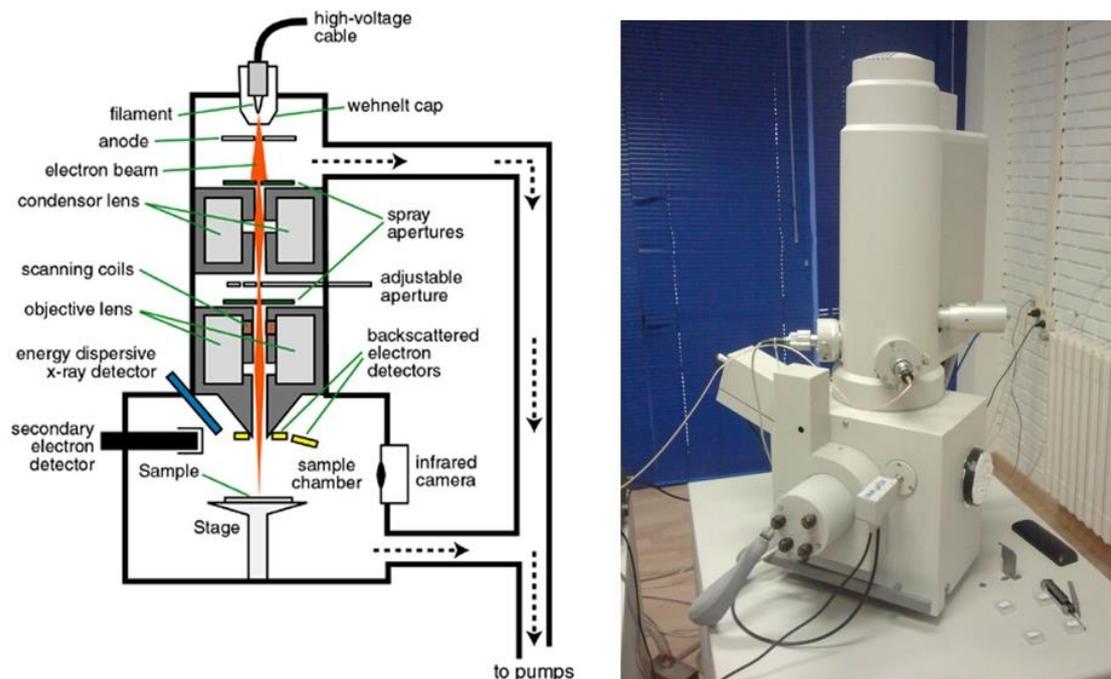


Figura 31. Componentes de un microscopio electrónico de barrido (<https://dayinlab.com/>).

El principio de funcionamiento es el siguiente: los electrones se aceleran en el cañón de electrones mediante un campo eléctrico, con diferencias de potencial que varían entre 50 y 30.000 voltios, dependiendo de la naturaleza de la muestra analizada. El haz de electrones se concentra mediante lentes, con el objetivo de que el área en el que incide sea lo más pequeña posible, mejorando así la resolución.

Los electrones que inciden sobre la superficie pueden generar varios tipos de respuestas:

- **Electrones secundarios:** Son electrones de baja energía que son emitidos por la muestra como resultado de la interacción del haz de electrones con la materia.
- **Electrones retrodispersados:** Son electrones del haz incidente, que han sido reflejados al interactuar con la materia.
- **Radiación X:** Los electrones que inciden en la superficie excitan los átomos de la muestra, produciendo una emisión de Rayos X, cuya longitud de onda (y energía) dependen de los elementos presentes en el volumen analizado y sus proporciones.

#### *Obtención de imágenes*

Los electrones secundarios y retrodispersados se recogen en detectores, que emiten una señal posteriormente amplificada. Esta señal controla la intensidad de la generación en el cañón de electrones. Las variaciones que se producen en la señal al desplazarse el haz sobre la muestra dan lugar a cambios en esta intensidad, lo que da lugar a la imagen.



---

### *Análisis cuantitativo*

El microscopio electrónico de barrido puede ser equipado con un detector de Rayos X que permite determinar los elementos presentes en la muestra.

Estos detectores suelen estar hechos de cristal de silicio enfriado y sometido a potencia. Al recibir el receptor la radiación de la muestra, se provoca una respuesta de este en forma de emisión de fotoelectrones, los cuales a su vez pierden energía formando electrones. Estos electrones son atraídos hacia el campo aplicado en el detector, formando un pulso de carga, el cual mediante un preamplificador forma un pulso de potencial que será el medido por el equipo. Estos pulsos de potencial se pueden relacionar con la energía en forma de Rayos X emitida por cada elemento.

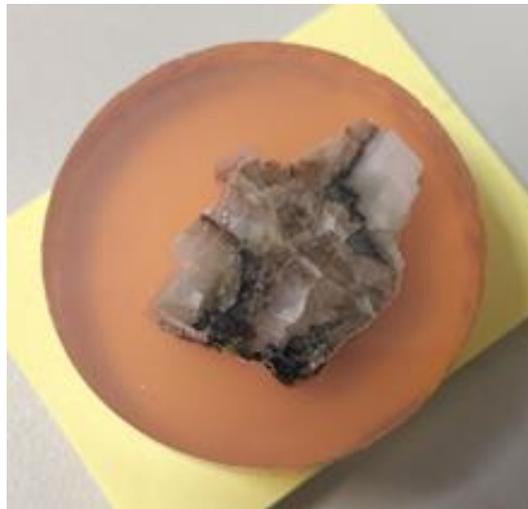


## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1. MICROSCOPIA ÓPTICA DE POLARIZACIÓN (MOP)

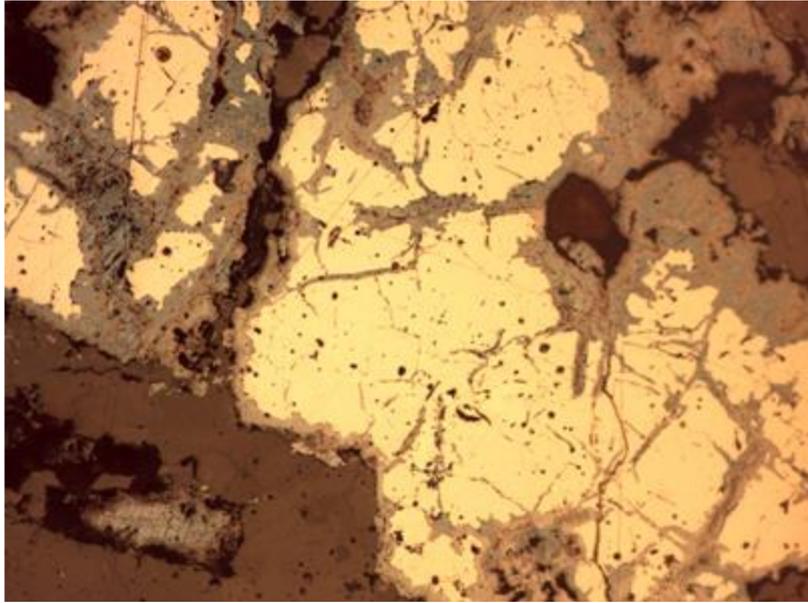
Como complemento al reconocimiento de campo se han recogido algunas muestras de las zonas mineralizadas y se han elaborado 3 secciones pulidas para su observación mediante microscopía óptica en modo reflexión. En los párrafos siguientes se comentan algunas de las observaciones. En las figuras se indica el tipo de luz con el que cada imagen está tomada (LPA: luz polarizada y analizada; LPNA: luz polarizada y no analizada).

1. El constituyente mayoritario de la mineralización metálica (muestra recogida en la bocamina situada a menor cota) es un cobre gris, no siendo posible determinar si se trata de tetraedrita o tennantita.



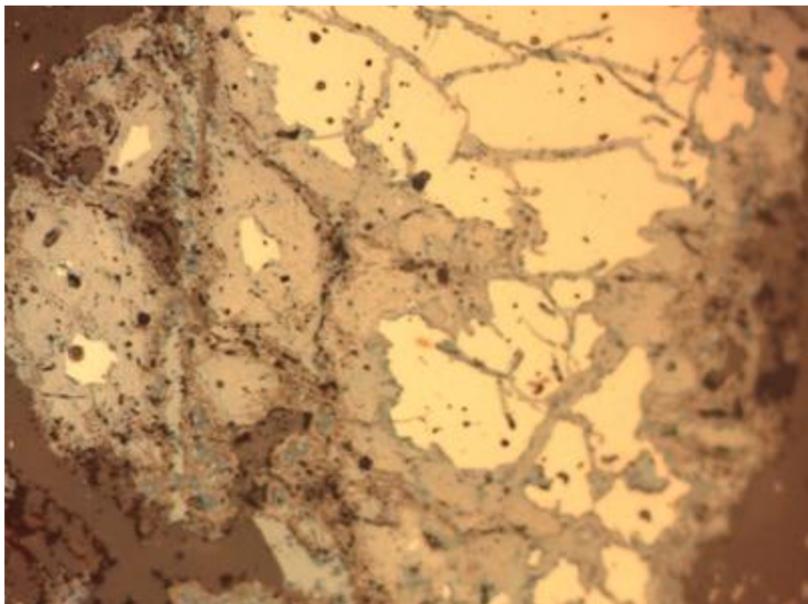
**Figura 32. Probeta pulida (muestra procedente de las labores inferiores).**

La presencia de minerales de este grupo en Carreña no ha sido citada en trabajos anteriores. De forma general, el cobre gris aparece en un avanzado estado de alteración con frecuentes golfos de corrosión y multitud de fracturas transgranulares. Todas estas características se observan en la figura siguiente:



**Figura 33. Cobre gris en moderado estado de alteración (muestra procedente de las labores inferiores, 10X, LPNA).**

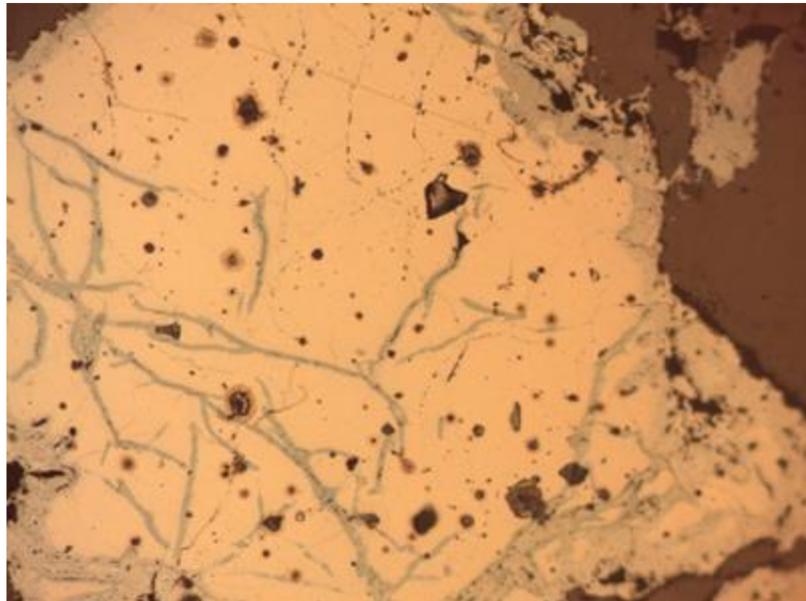
2. Es frecuente la presencia como fases minerales de neoformación de ciertos compuestos supergénicos de entre los cuales la covellita se puede identificar con claridad, aunque posiblemente coexista con algún otro.



**Figura 34. Detalle del proceso de alteración mineral (muestra procedente de las labores inferiores, 20X, LPNA).**

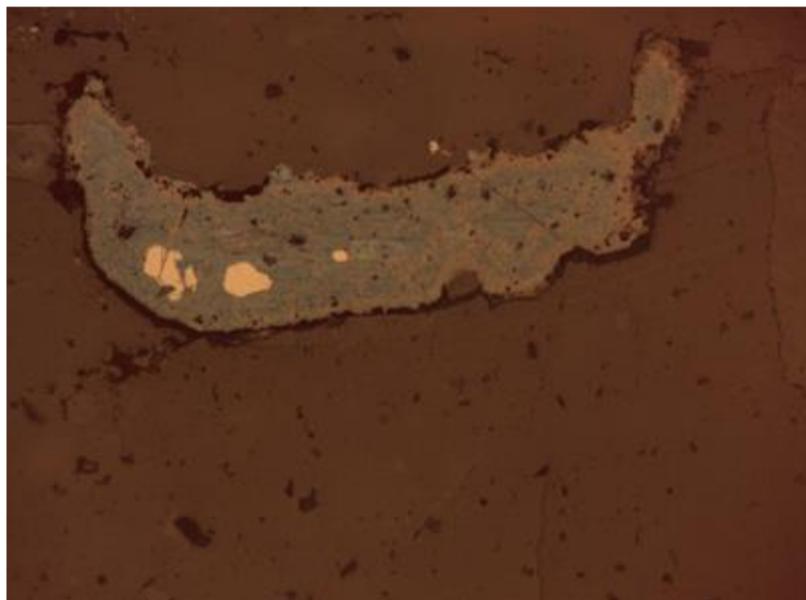


3. El mineral de neoformación más abundante que, acompañando a la covellita, suele reemplazar al cobre gris presenta unas características ópticas que podrían corresponderse con las de la digenita. También es relativamente frecuente que esta fase mineral comience a formarse como relleno de las fracturas transgranulares del cobre gris:



**Figura 35. ¿Digenita? Reemplazando al cobre gris original (muestra procedente de las labores inferiores, 20X, LPNA).**

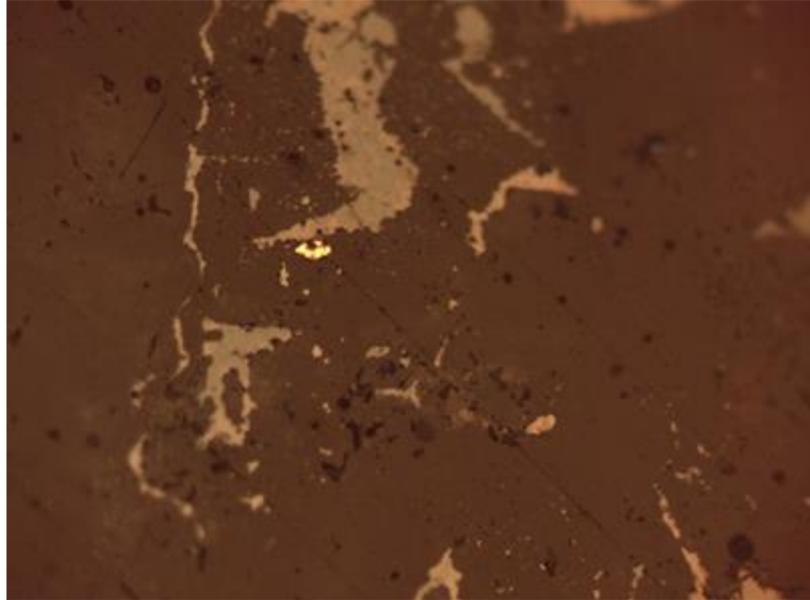
En algunos casos, este proceso de reemplazamiento ha avanzado casi completamente, no existiendo apenas restos de cobre gris (esto suele ocurrir en algunos cristales de menor tamaño como tamaño como el que se muestra en la figura siguiente:



**Figura 36. Reemplazamiento casi total del sulfuro original (muestra procedente de las labores inferiores, 20X, LPNA).**



4. También se ha podido observar la presencia, aunque en cantidades muy modestas, de calcopirita sana dispersa en la roca encajante en forma de cristales de tamaño de grano fino, siendo estos cristales de 20  $\mu\text{m}$  de diámetro a lo sumo:



**Figura 37. Cristal de calcopirita (muestra procedente de las labores inferiores, 20X, LPNA).**

5. Al igual que se acaba de comentar para la calcopirita, también ha sido posible observar la presencia de alguna partícula dispersa de pequeño tamaño de pirita. En algunos casos incluso aparecen formando parte del mismo grano:



**Figura 38. Cristales de pirita (muestra procedente de las labores inferiores, 20X, LPNA).**

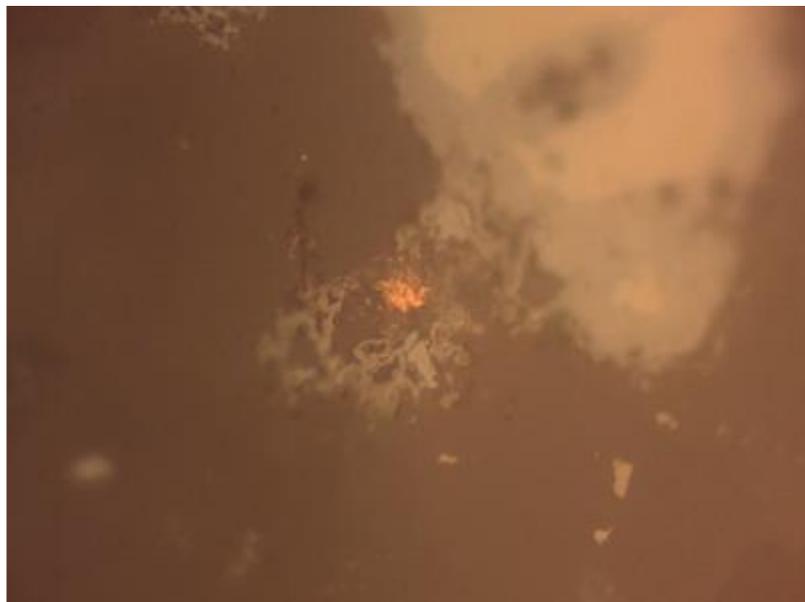


6. La roca de caja es un carbonato cristalino de tamaño de grano muy grueso (en general, superior al milímetro) de tonalidades bien blancas muy puras, bien marronáceas, encontrándose, en la mayor parte de los casos, la mineralización entre ambos tipos de calcita.



**Figura 39. Probeta pulida 2 (muestra procedente de las labores superiores).**

7. Según se aprecia en la figura siguiente, es posible la presencia (si bien en cantidades ínfimas) de cobre nativo que aparece en un avanzado estado de alteración en diámetros menores a las 10  $\mu\text{m}$ :



**Figura 40. Probeta pulida (muestra procedente de las labores superiores, 50X, LPNA).**

8. La morfología que presenta la mineralización de cobre gris es típica de relleno de huecos y correspondería a temperaturas de formación relativamente bajas: en todos los casos los cristales grandes aparecen en límites de cristal del encajante, a modo de relleno parcial.



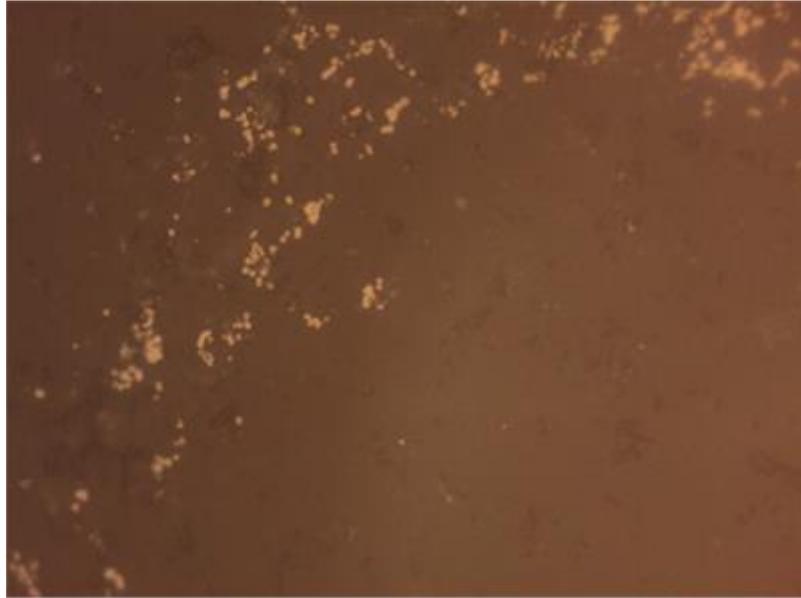
9. En otra muestra tomada in situ en las labores de la parte superior se observa la presencia de una finísima diseminación de pirita sobre cristales grandes de cuarzo, aparentemente también de origen hidrotermal. El tamaño superior de esta pirita son 60  $\mu\text{m}$ , si bien lo más frecuente es que su diámetro se sitúe en unas pocas unidades de micra tal como se aprecia en la Figura 42:



**Figura 41. Fina diseminación de pirita (muestra procedente de las labores superiores, 20X, LPNA).**

Presumiblemente es sobre éste tipo de mineralización sobre la que se desarrolló el trabajo de Flórez (1998). El cuarzo que soporta esta pirita diseminada tiene superficies oquerosas y, a gran escala, hábito euhedral por lo que se supone para el mismo un origen también relacionado con los fluidos mineralizantes.

10. Por su similitud con muestras procedentes de la mineralización de Niserias es posible que esta pirita venga acompañada de pequeños cristales de skutterudita (en tamaños de 2 a 4  $\mu\text{m}$ ):

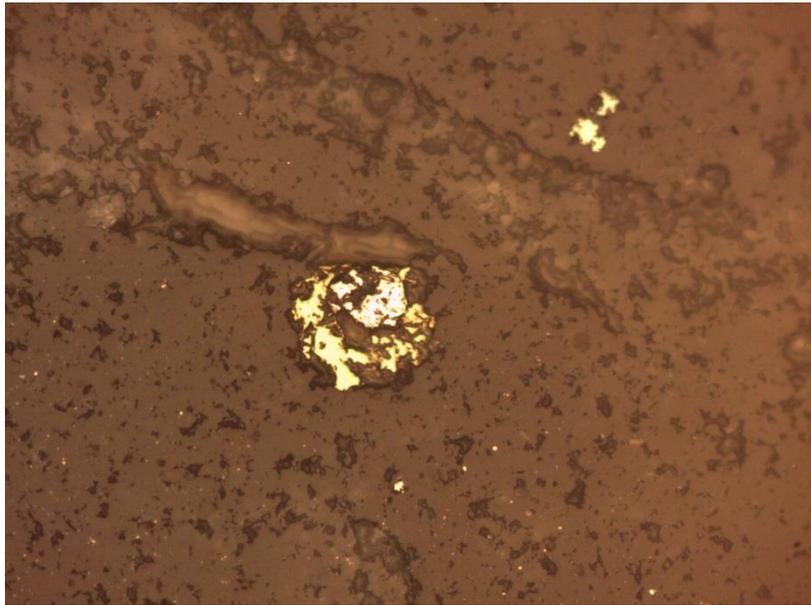
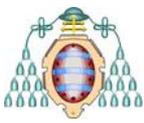


**Figura 42. Pirita y ¿skutterudita? disseminada (muestra procedente de las labores superiores, 50X, LPNA).**



**Figura 43. Probeta pulida (muestra procedente de las labores inferiores).**

En la figura siguiente queda bien puesto de manifiesto el carácter tardío de la calcopirita con respecto a la pirita:



**Figura 44. Carácter tardío de la calcopirita en relación a la pirita (muestra procedente de las labores superiores, 20X, LPNA).**

En la siguiente imagen (sin aumentos) el mineral que aparece con tonalidad rosada es transparente en la microscopía y no se puede identificar mediante este tipo de preparación:



**Figura 45. Probeta pulida (muestra procedente de las labores superiores).**



#### 4.2. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

En los estudios mediante microscopía óptica de polarización no se pudo identificar, desde el punto de vista mineralógico, algunas de las fases presentes, debido a su naturaleza óptica transparente. Por ello, se analizó mediante Difracción de Rayos X (DRX) una de las muestras de las eflorescencias azuladas que tapizan parcialmente las paredes de las labores superiores (ver figura 12); estos compuestos son minerales transparentes y no aptos para preparaciones de microscopía óptica de transmisión (muy blandos y probablemente solubles). El software del equipo empleado permite además realizar un análisis semicuantitativo. Las condiciones de medida fueron las siguientes (Diffractómetro de polvo PANalytical X'Pert Pro, de los Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Oviedo):

Dataset Name	Carreña
File name	D:\minas\Rodrigo\2017\Carreña.xrdbl
Sample Identification	Carreña
Scan Axis	Gonio
Start Position [ $^{\circ}2\theta$ .]	5.0084
End Position [ $^{\circ}2\theta$ .]	79.9784
Step Size [ $^{\circ}2\theta$ .]	0.0170
Scan Step Time [s]	90.1700
Scan Type	Continuous
Irradiated Length [mm]	10.00
Specimen Length [mm]	10.00
Measurement Temperature [ $^{\circ}C$ ]	25.00
Anode Material	Cu
K-Alpha1 [ $\text{\AA}$ ]	1.54060
K-Alpha2 [ $\text{\AA}$ ]	1.54443
K-Beta [ $\text{\AA}$ ]	1.39225
K-A2 / K-A1 Ratio	0.50000
Generator Settings	40 mA, 45 kV
Diffractometer Type	000000085078724
Goniometer Radius [mm]	240.00
Dist. Focus-Diverg. Slit [mm]	100.00
Incident Beam Monochromator	No

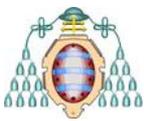
**Tabla 5. Condiciones de medida del ensayo de DRX.**

Se obtuvieron los siguientes resultados (lista de picos):



Pos. [ $^{\circ}2\text{Th.}$ ]	Height [cts]	FWHM [ $^{\circ}2\text{Th.}$ ]	d-spacing [ $\text{\AA}$ ]	Rel. Int. [%]
5.1276	61.44	0.2007	17.23458	0.35
9.0770	398.02	0.0836	9.74275	2.24
10.4942	116.29	0.0669	8.43003	0.65
11.1343	343.48	0.0669	7.94679	1.93
11.6335	17806.84	0.0836	7.60687	100.00
13.1927	163.25	0.1004	6.71115	0.92
18.2750	70.53	0.2007	4.85463	0.40
18.7158	84.42	0.1673	4.74129	0.47
19.8491	117.09	0.1673	4.47305	0.66
20.7178	6089.02	0.0836	4.28743	34.19
20.8475	3852.33	0.0669	4.26104	21.63
23.3723	3781.77	0.1171	3.80614	21.24
25.4317	75.20	0.2007	3.50241	0.42
26.6143	9208.47	0.1506	3.34940	51.71
28.0776	231.99	0.1004	3.17809	1.30
29.0955	6346.04	0.1506	3.06918	35.64
29.8887	69.56	0.2007	2.98951	0.39
31.0893	3606.61	0.1506	2.87674	20.25
32.0780	549.77	0.1840	2.79030	3.09
32.8297	118.12	0.1338	2.72811	0.66
33.3484	2053.37	0.1673	2.68685	11.53
34.4938	401.50	0.1004	2.60021	2.25
35.4150	91.22	0.1338	2.53466	0.51
35.9397	539.71	0.1338	2.49885	3.03
36.5194	1127.90	0.0836	2.46051	6.33
37.3596	229.92	0.0836	2.40708	1.29
39.4349	608.63	0.0669	2.28506	3.42
40.2533	343.88	0.0669	2.24047	1.93
40.6040	811.33	0.0836	2.22192	4.56
42.4031	511.41	0.0836	2.13172	2.87
43.3185	1047.19	0.0669	2.08877	5.88
43.5830	936.19	0.0836	2.07671	5.26
44.2138	157.33	0.1673	2.04853	0.88
45.4824	340.29	0.0836	1.99430	1.91
45.7606	336.97	0.0669	1.98282	1.89
46.4249	205.19	0.0669	1.95599	1.15
47.8258	919.74	0.1004	1.90192	5.17
48.3335	541.87	0.0816	1.88156	3.04
48.4568	428.95	0.1004	1.87861	2.41
50.1018	966.44	0.1020	1.81922	5.43
50.2552	948.34	0.0669	1.81553	5.33
50.7014	229.98	0.1004	1.80059	1.29
51.1382	340.74	0.0816	1.78475	1.91
51.3165	657.81	0.1004	1.78045	3.69
54.4399	89.41	0.2007	1.68545	0.50
54.8336	298.66	0.1020	1.67289	1.68
55.1234	418.30	0.0612	1.66478	2.35
55.2916	284.29	0.0816	1.66011	1.60
55.7874	130.29	0.1004	1.64789	0.73
56.7116	480.28	0.1004	1.62321	2.70
58.1551	124.33	0.1673	1.58631	0.70
59.9186	567.25	0.1224	1.54250	3.19
60.0917	335.61	0.0816	1.54229	1.88
60.8786	24.94	0.2856	1.52045	0.14

Tabla 6. Lista de picos obtenida para la muestra ensayada por DRX.



La penúltima columna de la tabla anterior muestra la distancia, en Å, entre familias de planos cristalográficos paralelos, que permiten deducir los sólidos cristalinos presentes. Conociendo la estructura cristalina de los minerales puede deducirse por tanto qué minerales están presentes en la muestra.

La última columna representa la intensidad relativa de los picos de los rayos difractados por la muestra. El pico de mayor intensidad toma el valor arbitrario de intensidad máxima (100%), mientras que la intensidad de los demás se calcula en relación a ésta. Los picos con una intensidad relativa menor al 10% se pueden considerar ruido, y podrían no corresponder, por tanto, a ninguna fase mineral.

Los picos marcados en amarillo corresponden al yeso, que es el compuesto predominante. Los indicados en color verde, corresponden al cuarzo. El software del equipo también indica la presencia de illita (indicada en color naranja). Sin embargo, este resultado no es concluyente, debido a la baja intensidad de los picos correspondientes a este mineral.

Mediante las intensidades relativas se puede llevar a cabo un análisis semi-cuantitativo aproximado, teniendo en cuenta que la intensidad de los picos es proporcional a la cantidad de compuesto cristalino presente. Como simplificación, se considera un sistema binario, formado únicamente por el constituyente primario (yeso) y el secundario (cuarzo). La proporción de illita y otros posibles minerales presentes en la muestra puede considerarse despreciable.

Con ello, se tiene:

$$\%Cuarzo = \frac{\sum IR_{cuarzo}}{\sum IR_{cuarzo} + \sum IR_{yeso}}$$

$$\%Yeso = \frac{\sum IR_{yeso}}{\sum IR_{cuarzo} + \sum IR_{yeso}}$$

Siendo *IR* la intensidad relativa de los picos de difracción obtenidos en el ensayo.

	Intensidades relativas de los picos										Sumatorio	% Mineral
<b>Yeso</b>	100	34,19	21,24	35,64	20,25	11,53	5,88				228,73	68,84
<b>Cuarzo</b>	21,63	51,71	6,33	3,42	5,43	5,33	3,19	1,88	2,29	2,34	103,55	31,16

**Tabla 7. Composición semi-cuantitativa (aproximada) de la muestra ensayada por DRX.**



### 4.3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

En este trabajo, el SEM se utilizó únicamente de forma complementaria. Mediante MOP se ha determinado la existencia de diversos minerales de Cu, así como de eritrina (Co), pero no se ha observado la presencia de ningún mineral específico de Ni, ni tampoco de Ba (presumiblemente, barita). Estos últimos extremos se trataron de clarificar con la ayuda de un Microscopio Electrónico de Barrido (MEB JEOL-6610LV) con microanálisis EDX incorporado de los Servicios científico-técnicos de la Universidad de Oviedo. Este equipo cuenta con un cañón de electrones de filamento de wolframio, con posibilidad de trabajo de 0,5 a 30 kV y una resolución máxima de 3.0 nm (desde 5 hasta 50.000 aumentos). Puede trabajar en modos de alto vacío para máxima resolución y de bajo vacío para muestras con humedad o de superficie no conductora. Está dotado de detectores de electrones secundarios y de electrones retrodispersados (composición, topografía y sombreado).

El equipo de microanálisis integrado en el microscopio MEB JEOL-6610LV cuenta con un detector SDD modelo  $X_{max}$  50 con resolución de energías inferior a 125 eV a 5,9 keV y a 20.000 cps, y área activa de 50 mm<sup>2</sup>. Cuenta además con ventana ultra fina que permite detección y análisis de ultraligeros (C, N, O,...). Un completo software de análisis de la señal del detector permite, entre otras posibilidades, seleccionar sobre la imagen microscópica puntos o áreas para análisis, rutinas para análisis cuantitativos, mapping, linescan, etc. El equipo se muestra en la siguiente figura:

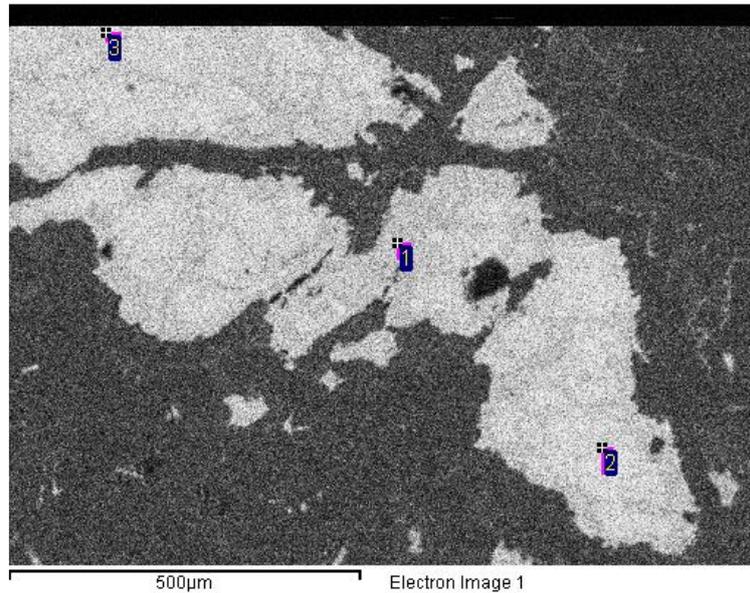


Figura 46. SEM utilizado en este trabajo ([www.uniovi.es](http://www.uniovi.es)).



Se han podido concretar los siguientes aspectos:

1. Los cobres grises que acompañan a los sulfuros secundarios de Cu (calcosina) son un término medio de la serie de solución sólida total tetraedrita-tennantita, más próximo al primero que al segundo:



**Figura 47. Aspecto de los cobres grises y sus productos de alteración, vistos al SEM.**

Spectrum	In stats.	O	S	Cu	As	Sb	Total
1	Yes	9.19	22.66	68.15			100.00
2	Yes		32.23	40.85	8.25	18.67	100.00
3	Yes		32.91	37.97	8.40	20.72	100.00
Max.		9.19	32.91	68.15	8.40	20.72	
Min.		9.19	22.66	37.97	8.25	18.67	

**Tabla 8. Resultados de los microanálisis realizados sobre los puntos señalados en la figura anterior.**

2. La calcopirita no parece contar con ninguna impureza, al menos en el rango de elemento menor:

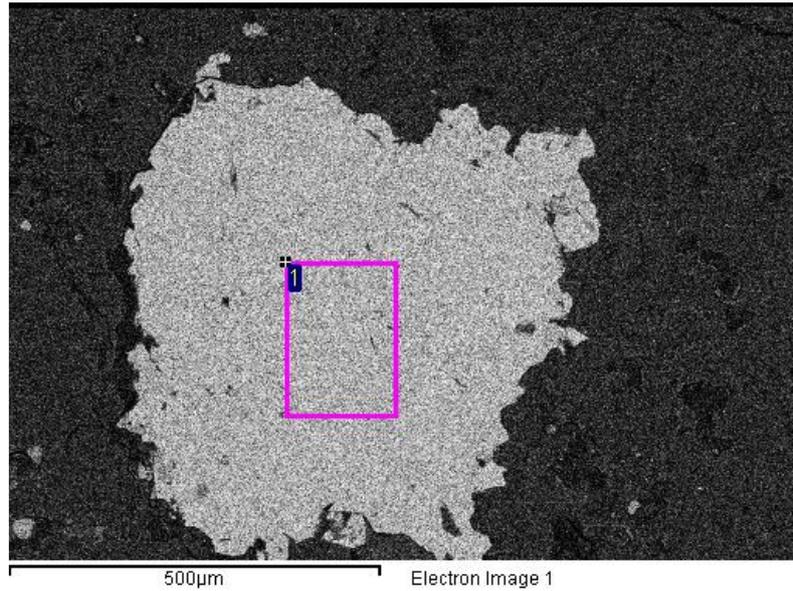


Figura 48. Región de barrido para microanálisis sobre un cristal de calcopirita.

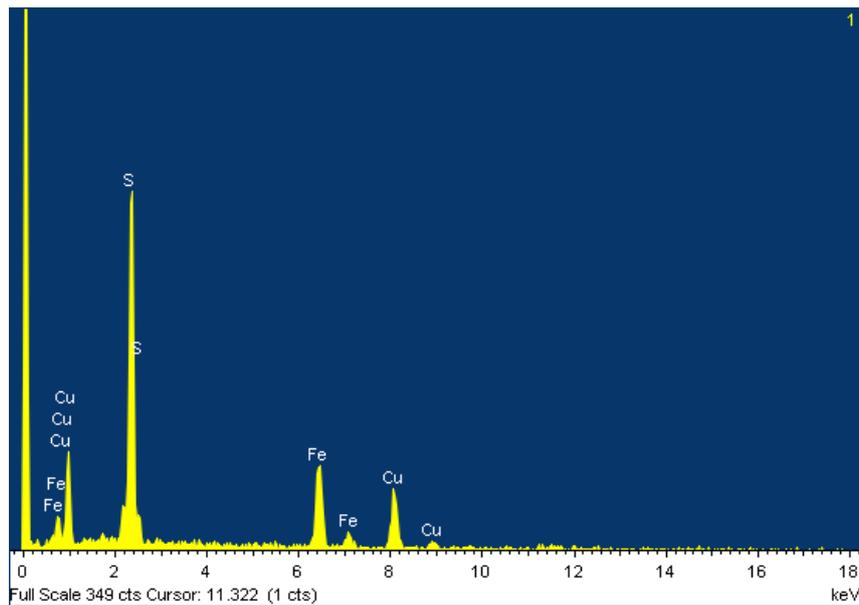


Figura 49. Espectro de energías del análisis señalado en la figura anterior.

3. El Co y el Ni aparecen en forma de óxido complejo o de arsenato, resultando el segundo de los supuestos más coherente con las observaciones de campo.

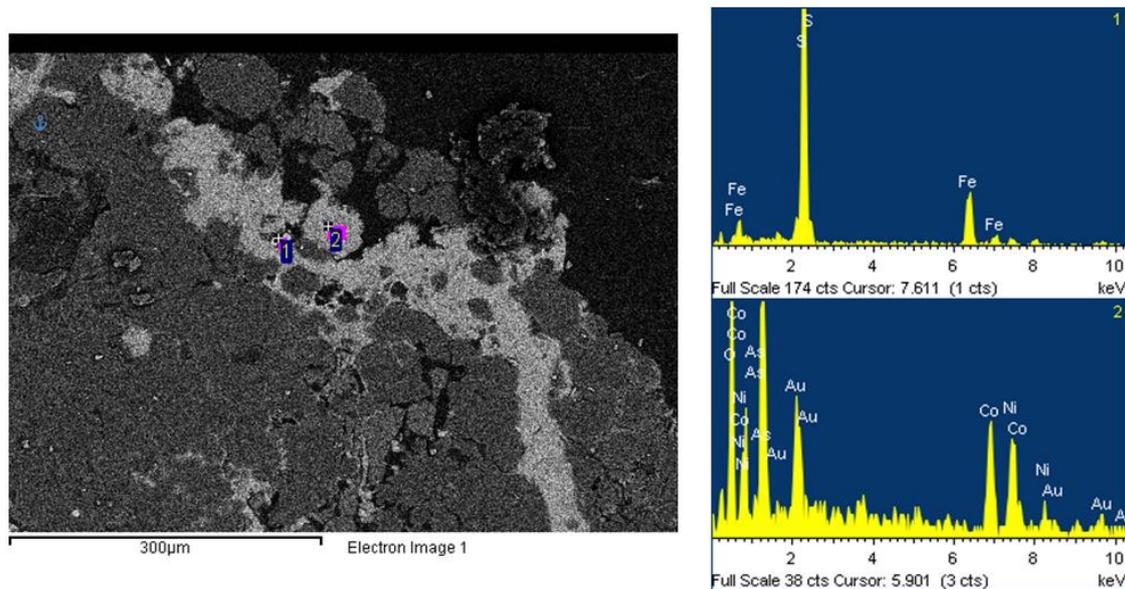


Figura 50. Dos microanálisis sobre mineral de escombrera (1: pirita; 2: arsenato (¿?) de Co-Ni.

Spectrum	In stats.	O	S	Fe	Co	Ni	As	Total
1	Yes		64.30	35.70				100.00
2	Yes	47.68			13.71	12.71	25.91	100.00
Max.		47.68	64.30	35.70	13.71	12.71	25.91	
Min.		47.68	64.30	35.70	13.71	12.71	25.91	

Tabla 9. Resultados de los microanálisis realizados sobre los puntos señalados en la figura anterior.

#### 4.4. ANÁLISIS ELEMENTAL POR FLUORESCENCIA DE RAYOS X (FRX)

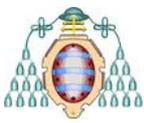
La Espectroscopia por Fluorescencia de Rayos X (FRX) es una técnica de análisis elemental que permite analizar de forma rápida y efectiva muestras sólidas, obteniendo valores de la concentración de los distintos elementos en la misma. Estos datos aportan una gran cantidad de información; sin embargo deben ser tratados y analizados con el fin de que la información sea lo más precisa y completa posible. Para ello, se emplearán herramientas estadísticas.

En las siguientes tablas se recogen todos los elementos analizados en las muestras de suelo mediante FRX. Se indican las concentraciones detectadas (en mg/kg o ppm) y el error de cada determinación. La referencia “< LOD” (< Limit Of Detection) se refiere a aquellos elementos cuya concentración se ha encontrado por debajo del límite de detección del equipo, tras un tiempo de análisis de 90 s.



Muestra	Ag	Ag Error	As	As Error	Au	Au Error	Ba	Ba Error	Ca	Ca Error
0	< LOD	14,51	55,19	6,21	< LOD	7,65	159,12	31,16	17164	215,18
2	< LOD	15,92	73,09	5,53	< LOD	8,22	573,24	35,83	2692	121,59
3	< LOD	17,98	1790,32	21,12	< LOD	13,42	4797,35	59,35	18300	222,08
4	< LOD	14,44	1337,52	17,37	< LOD	11,35	2161,49	41,46	24761	255,55
5	< LOD	15,6	106,46	5,98	< LOD	7,81	2191,42	43,24	11056	180,16
6'	< LOD	22,71	2542,89	29,98	< LOD	17,04	5238,03	73,44	52104	396,55
7	< LOD	14,34	131,36	6,55	< LOD	8,03	796,12	34,52	8244	171,03
8	< LOD	10,8	109,85	5,1	< LOD	6,39	< LOD	36,34	31894	268,04
9	< LOD	17,87	1294,91	17,57	< LOD	11,28	5173,36	58,96	2772	103,42
10	< LOD	18,05	795,97	14,11	< LOD	10,23	5492,9	59,97	10722	170,67
11	< LOD	29,46	4352,74	41,08	< LOD	22,22	16311,15	123,81	88135	546,01
12	< LOD	20,66	1964,1	25,06	< LOD	15,16	3587,03	59,35	26169	321,67
13	< LOD	13,37	149,13	6,47	< LOD	7,87	250,95	29,79	9523	179,84
14	< LOD	14,13	202,33	7,49	< LOD	7,95	627,4	32,94	6672	158,05
15	< LOD	15,04	372,78	9,56	< LOD	8,42	1742,9	39,27	4915	131,61
16	< LOD	13,07	230,34	7,39	< LOD	7,55	726,88	31,36	9983	156,19
17	< LOD	16,26	699,17	13,76	< LOD	10,07	2404,08	45,88	26459	283,02
18	< LOD	11,78	218,67	6,96	< LOD	7,34	74,75	26,67	25254	262,75
19	< LOD	14,79	79,47	5,59	< LOD	7,57	335,16	32,23	4615	139,21
20	< LOD	15,27	72,53	5,53	< LOD	7,61	511,13	33,11	4366	136,84
21	< LOD	13,19	33,97	3,41	< LOD	6,97	< LOD	39,42	374	60,37
22	< LOD	10,32	7,14	2,52	< LOD	5,92	< LOD	31,26	3067	93,3
23	< LOD	10,71	7,87	2,52	< LOD	6,04	< LOD	32,3	2136	81,91
24	< LOD	16,56	97,07	5,86	< LOD	8,32	413,18	36,16	16984	229,59
25	< LOD	16,95	74,11	5,44	< LOD	8,51	1117,76	39,49	2876	127,41
26	< LOD	14,15	65,97	5,01	< LOD	7,93	< LOD	44,81	10576	180,3
27	< LOD	13,87	19,04	4,19	< LOD	7,09	< LOD	42,33	47541	319,12
28	< LOD	16,3	528,15	11,46	< LOD	9,9	2118,08	45,16	5383	140,79
30	< LOD	11,92	13,18	3,89	< LOD	6,64	< LOD	36,47	20075	212,16

Tabla 10. Resultados del análisis elemental mediante FRX.



Muestra	Cd	Cd Error	Co	Co Error	Cr	Cr Error	Cs	Cs Error	Cu	Cu Error
0	< LOD	10,08	110,39	48,46	38,65	14,07	< LOD	11,45	242,58	14,77
2	< LOD	10,83	151,64	74,06	71,16	17,41	< LOD	12,35	106,44	12,58
3	< LOD	11,27	4089,6	90,74	31,05	15,41	< LOD	13,12	4615,33	60,28
4	< LOD	9,55	3403,64	79,37	< LOD	22,99	< LOD	11,05	4205,92	54,43
5	< LOD	10,49	178,24	53,34	41,89	15,62	< LOD	11,86	204,12	14,52
6'	< LOD	14,44	12067,7	182,4	< LOD	24,01	< LOD	16,33	14105,3	124,9
7	< LOD	9,96	443,51	65,9	57,97	17,53	< LOD	11,22	712,73	23,36
8	< LOD	11,01	1105,93	71,67	55,89	16,08	< LOD	12,48	2115,59	39,6
9	< LOD	11,09	2447,15	71,74	< LOD	21,26	< LOD	12,88	3016,41	47,66
10	< LOD	11,23	1787,46	65,82	27,59	14,25	< LOD	13,01	2070,07	39,84
11	< LOD	15,64	9840,25	182,1	< LOD	30,1	46,76	12,5	21422,9	161,4
12	< LOD	12,87	18507,7	196,6	< LOD	30,15	< LOD	14,91	8131,46	91,66
13	< LOD	9,47	377,91	59,51	41,41	16,4	< LOD	10,58	539,23	20,21
14	< LOD	9,8	365,71	62,9	55,85	17,03	< LOD	10,99	836,06	24,94
15	< LOD	10,08	882,2	57,05	35,66	15,53	< LOD	11,44	1089,33	27,78
16	< LOD	9,1	643,5	38,58	23,37	12,66	< LOD	10,24	626,13	20,65
17	< LOD	10,77	4185,27	100,5	< LOD	24,95	< LOD	12,33	4542,06	59,75
18	< LOD	8,28	932,22	54,2	< LOD	22,39	< LOD	9,54	1355,83	29,09
19	< LOD	10,08	< LOD	91,56	62,15	16,32	< LOD	11,55	245,02	15,44
20	< LOD	10,3	102,45	58,14	53,54	16,15	< LOD	11,71	228,07	14,8
21	< LOD	9,24	< LOD	34,47	< LOD	16,21	< LOD	10,48	39,65	8,75
22	< LOD	7,41	< LOD	22,51	< LOD	16,57	< LOD	8,55	16,23	7,43
23	< LOD	7,67	< LOD	21,38	< LOD	15,95	< LOD	8,8	15,97	7,4
24	< LOD	11,42	434,78	72,76	58,82	15,89	< LOD	12,92	396,48	19,54
25	< LOD	11,18	214,95	72,74	44,82	16,48	< LOD	12,77	475,1	20,86
26	< LOD	9,94	100,28	55,58	42,22	14,75	< LOD	11,21	216,09	14,67
27	< LOD	9,87	< LOD	47,34	17,54	11,25	< LOD	11,1	224,19	14,31
28	< LOD	7,74	290,51	29,72	< LOD	19,44	< LOD	8,9	373,02	15,55
30	< LOD	8,55	< LOD	40,28	174,8	14,26	< LOD	9,63	61,54	9,38

Tabla 11. Resultados del análisis elemental mediante FRX (continuación).



Muestra	Fe	Fe Error	Hg	Hg Error	K	K Error	Mn	Mn Error	Mo	Mo Error
0	17915	166,86	< LOD	6,28	12415	246,9	2066	75,36	< LOD	3,74
2	37662	258,41	< LOD	6,83	11121	254,19	3245	100,78	6,52	2,71
3	20583	196,26	14,89	6,72	9807	224,53	1526	74,07	13,53	2,63
4	18184	175,1	23	6,05	9321	221,43	1873	75,84	10,19	2,45
5	19964	182,85	9,5	4,62	10747	233,34	4380	110,14	< LOD	3,85
6'	54671	381,43	37,2	10,48	9470	252,65	3060	124,35	21,56	3,38
7	29542	220,67	8,43	4,47	10178	241,44	4545	112,35	5,82	2,51
8	27757	219,93	37,03	6,06	11236	242,79	3435	101,66	< LOD	3,81
9	15518	166,22	19,96	6,02	9675	209,54	1382	68,32	3,86	2,45
10	15461	165,49	10,1	5,56	11645	231,85	1380	68,11	< LOD	3,94
11	57525	412,15	38,87	11,75	6801	250,16	3200	134,35	30,21	3,53
12	45905	332,12	27,54	10,25	18919	365,79	3792	128,54	37,39	3,52
13	25410	199,09	< LOD	6,36	13978	273,56	3590	97,68	< LOD	3,52
14	27480	211,98	< LOD	6,73	12238	259,55	4451	110,52	< LOD	3,67
15	18122	170,64	< LOD	6,76	8765	210,79	3620	98,63	< LOD	3,85
16	7199	102,44	< LOD	6,09	6143	166,56	922,6	50,49	< LOD	3,69
17	32688	246,97	< LOD	9,32	12572	270,85	2995	99,83	10,45	2,69
18	17852	159,55	7,43	4,3	11379	244,78	1645	65,47	6,45	2,25
19	27480	213,39	< LOD	6,54	14612	277,19	2832	90,84	< LOD	3,95
20	25580	202,66	< LOD	6,39	14290	274,66	3067	92,38	< LOD	3,9
21	4376	78,01	< LOD	5,37	3137	117,95	< LOD	32,14	< LOD	3,73
22	1775	48,48	< LOD	4,95	1934	96,06	< LOD	27,41	3,95	2,25
23	1474	44,5	< LOD	4,83	1724	91,03	< LOD	28,25	5,78	2,31
24	32914	244,88	< LOD	7,23	16793	301,24	3553	105,99	< LOD	4,18
25	34876	251,67	< LOD	7,06	17790	311,47	3559	106,1	4,85	2,83
26	22912	193	< LOD	6,65	14705	270,5	2128	78,81	< LOD	4,08
27	7325	106,64	< LOD	5,92	6914	185,17	416,9	38,76	< LOD	3,7
28	5902	87,02	< LOD	5,27	5443	166,25	459,1	35,95	4,08	2,11
30	6022	91,07	< LOD	5,53	6640	173,8	415,6	36,49	< LOD	3,55

Tabla 12. Resultados del análisis elemental mediante FRX (continuación).



Muestra	Ni	Ni Error	Pb	Pb Error	Pd	Pd Error	Rb	Rb Error	S	S Error
0	53,9	24,51	106,44	7,47	< LOD	8,76	72,1	3,1	482,73	206,14
2	66,67	27,6	9,91	5,88	< LOD	9,52	80,5	3,55	< LOD	308,78
3	2425,91	66,29	38	6,48	< LOD	9,97	43,93	2,88	996,58	230,77
4	1856,18	56,32	31,47	5,85	< LOD	8,42	33,2	2,46	873,97	231,94
5	112,06	26,97	19,47	5,42	< LOD	9,45	57,02	2,93	496,95	205,5
6'	6371,33	124,2	32,58	8,85	< LOD	12,88	35,94	3,7	2606,42	358,6
7	187,19	29,15	26,51	5,95	< LOD	8,78	74,02	3,25	514,93	223,77
8	439,5	36,17	15,84	5,79	< LOD	9,73	70,32	3,31	308,14	195,33
9	1389,54	51,56	30,56	5,86	< LOD	9,98	33,15	2,52	356,53	165,84
10	1319,66	49,68	49,26	6,45	< LOD	10	41,45	2,72	494,31	188,72
11	6576,39	131	50,55	9,99	< LOD	15,09	26,11	3,32	2086,94	401,4
12	9703,94	142,9	27,24	7,95	< LOD	11,73	77,96	4,52	1226,88	323,5
13	263,65	29,33	16,62	5,3	< LOD	8,26	79,83	3,26	327,28	211,39
14	223,49	29,48	22,06	5,7	< LOD	8,6	80,59	3,36	413,31	215,04
15	388,5	32,85	38,68	5,85	< LOD	9,1	56,82	2,88	< LOD	252,96
16	320,59	29,23	32,14	5,01	< LOD	7,99	26,34	2,01	481,89	167,01
17	2312,66	65,35	50,57	7,13	< LOD	9,77	57,95	3,21	835,18	260,15
18	532,02	33,06	< LOD	6,64	< LOD	7,39	41,73	2,39	522,01	223,45
19	102,69	26,82	22,1	5,74	< LOD	9,07	82,51	3,45	< LOD	293,92
20	125,86	26,75	32,34	5,9	< LOD	9,2	75,12	3,24	479,94	212,88
21	< LOD	32,19	< LOD	5,09	< LOD	8,26	13,04	1,58	< LOD	174,61
22	< LOD	28,14	< LOD	4,75	< LOD	6,41	4,81	1,22	481,92	136,59
23	< LOD	28,15	< LOD	4,72	< LOD	6,84	5,51	1,22	584,7	139,06
24	213,2	31,76	< LOD	8,14	< LOD	9,88	88,52	3,73	< LOD	326,47
25	143,43	29,86	< LOD	8,4	< LOD	9,78	98,39	3,91	< LOD	320,76
26	89,39	26,29	8,47	5,12	< LOD	8,57	68,4	3,18	< LOD	289,46
27	< LOD	34,65	34,34	5,24	< LOD	8,73	31	2,21	523,6	209,66
28	173,66	23,87	15,56	4,07	< LOD	6,68	18,07	1,66	1360,19	232,59
30	< LOD	31,22	39,22	5,03	< LOD	7,55	22,28	1,85	1019,25	202,48

Tabla 13. Resultados del análisis elemental mediante FRX (continuación).



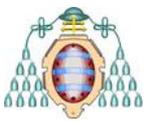
Muestra	Sb	Sb Error	Sc	Sc Error	Se	Se Error	Sn	Sn Error	Sr	Sr Error
0	< LOD	19,08	86,39	32,95	< LOD	2,5	< LOD	20,61	117,4	3,37
2	< LOD	20,89	< LOD	29,87	< LOD	2,78	< LOD	22,57	94,02	3,28
3	< LOD	22,79	78,25	34,5	< LOD	3,61	< LOD	24,42	174,8	4,45
4	< LOD	18,82	89,48	39,24	< LOD	3,23	< LOD	19,98	138,3	3,79
5	< LOD	19,77	86,93	28,83	< LOD	2,68	< LOD	21,61	160,5	4,01
6'	83,94	19,61	185	60,59	< LOD	4,97	< LOD	31,03	156,2	5,1
7	< LOD	18,99	49,34	27,36	3,41	1,92	< LOD	20,12	72,8	2,82
8	< LOD	21,7	< LOD	33,67	< LOD	3,15	< LOD	22,86	109,2	3,48
9	< LOD	22,01	< LOD	24,72	< LOD	3,04	< LOD	24,15	160,1	4,16
10	< LOD	22,14	49,69	26,49	< LOD	3,12	< LOD	24,44	173,6	4,31
11	159,8	22,63	310	83,86	< LOD	5,85	< LOD	38,44	265,2	6,86
12	62,01	17,55	141	49,47	< LOD	4,49	< LOD	28,24	110,3	4,16
13	< LOD	17,72	55,72	27,96	< LOD	2,53	< LOD	19,02	71,59	2,72
14	< LOD	18,64	< LOD	37,25	< LOD	2,7	< LOD	19,83	94,97	3,14
15	< LOD	19,4	< LOD	31,67	< LOD	2,62	< LOD	21,14	105,8	3,26
16	< LOD	17,07	46,29	24,07	< LOD	2,45	< LOD	18,28	77,39	2,7
17	< LOD	20,98	152,2	43,94	< LOD	3,15	< LOD	22,6	103,5	3,51
18	< LOD	15,58	130,2	40,37	< LOD	2,44	< LOD	16,63	64,83	2,49
19	< LOD	19,47	< LOD	32,38	< LOD	2,52	< LOD	20,95	85,34	3,04
20	< LOD	19,84	< LOD	31,37	< LOD	2,52	< LOD	21,41	87	3,01
21	< LOD	17,7	< LOD	14,13	< LOD	2,2	< LOD	18,77	45,74	2,13
22	< LOD	13,65	27,75	14,47	< LOD	1,93	< LOD	14,35	33,71	1,8
23	< LOD	14,13	< LOD	18,85	< LOD	2,12	< LOD	15,14	30,23	1,74
24	< LOD	21,88	< LOD	52,01	< LOD	2,95	< LOD	23,53	92,61	3,3
25	< LOD	21,59	< LOD	28,97	< LOD	2,92	< LOD	23,49	91,62	3,29
26	< LOD	18,63	53,59	27,5	< LOD	2,63	< LOD	20,08	97,97	3,2
27	< LOD	18,55	127,4	47,99	< LOD	2,43	< LOD	19,68	95,2	3,06
28	< LOD	14,37	131,7	40,91	< LOD	2	< LOD	15,2	68,76	2,4
30	< LOD	15,85	56,15	31,9	< LOD	2,24	< LOD	16,97	61,51	2,39

Tabla 14. Resultados del análisis elemental mediante FRX (continuación).



Muestra	Te	Te Error	Th	Th Error	Ti	Ti Error	U	U Error	V	V Error
0	< LOD	24,69	7,42	3,47	3344	91	< LOD	7,04	76,69	34,62
2	< LOD	26,77	7,66	3,7	4470	118,9	< LOD	8,03	135,72	45,98
3	< LOD	27,92	36,2	4,65	1556	118,5	< LOD	7,64	< LOD	73,38
4	< LOD	23,34	30,84	4,14	1556	111,3	< LOD	6,89	< LOD	68,59
5	< LOD	25,45	8,11	3,28	3010	118,2	< LOD	7,13	< LOD	70,56
6'	< LOD	35,16	37,67	6,2	1081	117,4	46,64	8,14	80,19	48,6
7	< LOD	24,07	11,58	3,62	3798	125,2	< LOD	7,34	148,8	49,88
8	< LOD	26,66	27,85	4,27	3136	114,2	< LOD	7,95	111,22	45,63
9	< LOD	27,57	30,26	4,2	1508	109,3	< LOD	7,13	96,02	45,47
10	< LOD	27,63	23,44	4,03	2260	109,8	< LOD	7,28	80,08	44,62
11	< LOD	39,36	28,51	6,28	514	180,6	< LOD	10,14	< LOD	113,06
12	< LOD	31,93	38,34	5,83	2868	132,8	69,9	9,12	108,53	53,34
13	< LOD	22,59	7,83	3,27	3563	109	< LOD	7,29	130,25	42,9
14	< LOD	23,69	13,72	3,64	3389	115,5	< LOD	7,62	100,19	45,69
15	< LOD	24,86	16,59	3,59	3006	108,5	< LOD	7,09	129,88	43,66
16	< LOD	21,91	9,01	2,84	2692	84,38	< LOD	5,53	< LOD	49,13
17	< LOD	26,35	12,33	4,02	2322	113,9	< LOD	8,07	112,03	46,17
18	< LOD	20,01	< LOD	4,02	2269	91,9	< LOD	6	101,8	36,83
19	< LOD	24,8	9,62	3,54	3999	105,5	< LOD	7,96	159,83	41,13
20	< LOD	25,29	10,43	3,5	4387	107,3	< LOD	7,37	114,19	40,88
21	< LOD	22,79	5,5	2,37	3861	72,58	< LOD	4,84	44,64	25,81
22	< LOD	17,82	3,44	2,07	2482	59,69	< LOD	4,33	36,43	22,08
23	< LOD	18,52	4,65	2,12	2220	56,8	< LOD	4,18	38,07	21,27
24	< LOD	28,04	< LOD	5,26	3894	103,1	< LOD	8,46	131,98	39,59
25	< LOD	27,65	10,56	3,83	4523	115,6	< LOD	8,78	123,03	44,35
26	< LOD	24,13	11,79	3,45	3882	96,19	8,29	5,13	128,42	36,78
27	< LOD	23,76	< LOD	4,09	1908	60,29	< LOD	5,95	46,49	22,42
28	< LOD	18,68	6,07	2,4	1745	78,14	< LOD	4,81	53,82	31,22
30	< LOD	20,51	5,77	2,62	2460	67,79	< LOD	5,19	60,06	25,67

Tabla 15. Resultados del análisis elemental mediante FRX (continuación).



Muestra	W	W Error	Zn	Zn Error	Zr	Zr Error
0	< LOD	28,09	286,23	12,65	425,1	6,41
2	< LOD	29,74	79,77	8,19	407,2	6,71
3	< LOD	52,54	158,32	13,82	147,1	4,86
4	< LOD	44,76	130,17	12,17	153,7	4,57
5	< LOD	29,81	170,72	10,54	435	6,73
6'	< LOD	91,03	48,62	19,94	133,6	5,73
7	< LOD	29,39	104,39	9,05	325,8	5,83
8	< LOD	35,61	99,3	10,35	300,1	5,88
9	< LOD	42,93	71,7	10,35	167	4,86
10	< LOD	41,86	81,74	9,92	371,2	6,56
11	< LOD	100,5	189,56	27,38	53,95	5,28
12	< LOD	97,43	83,9	16,53	187,2	5,92
13	< LOD	29,68	100,48	8,59	277,2	5,29
14	< LOD	30,72	122,83	9,64	289	5,55
15	< LOD	31,78	115,72	9,52	467,3	6,75
16	< LOD	28,67	75,37	7,59	546,3	6,84
17	< LOD	52,37	146,99	13,52	248,9	5,65
18	< LOD	30,61	81,55	8,27	215,5	4,56
19	< LOD	29,66	177,42	10,74	479	6,95
20	< LOD	29	182,37	10,65	528,2	7,14
21	< LOD	23,07	18,5	4,74	672,8	7,31
22	< LOD	22,21	16,97	4,45	456,8	5,83
23	< LOD	21,43	15,69	4,33	521,4	6,18
24	< LOD	34,04	84,89	8,84	487,5	7,35
25	< LOD	32,51	73,93	8,49	522,2	7,58
26	< LOD	29,12	108,49	8,82	662,4	7,98
27	< LOD	27,36	83,37	7,78	439,7	6,44
28	< LOD	24,15	109,53	7,76	248,1	4,54
30	< LOD	25,73	429,47	14,1	500,9	6,38

**Tabla 16. Resultados del análisis elemental mediante FRX (continuación).**

A partir de los datos de los análisis realizados, se puede concluir que, de entre los elementos analizados, aquellos mayoritarios son: Fe, Ca, K y Ti, seguidos por otros minoritarios, entre los que destacan: Co, Mn, Ba, Cu, Ni, S y As. Esto no resulta extraño, dado que se trata de una mineralización de Cu-Co-Ni, siendo posiblemente As y Ba acompañantes en la paragénesis del depósito. En una primera aproximación, se puede observar que las mayores concentraciones de estos elementos metálicos aparecen en las muestras 11, 12, y 6'. Esto es debido a su proximidad a una de las escombreras, así como a la bocamina G2. También aparecen concentraciones altas de dichos elementos en los puntos 3 y 4, próximos a la escombrera ubicada a mayor cota.

#### **4.4.1. ANÁLISIS ESTADÍSTICO**

El análisis estadístico de los datos permite clasificar y analizar los mismos, ayudando a identificar patrones en su comportamiento. El análisis de los datos ha sido realizado mediante el software



SPSS Statistics de IBM, que permite aplicar una gran variedad de herramientas a estadísticas a grandes grupos de datos.

Los datos se han analizado mediante estadística univariante y estadística multivariante.

### *Estadística Univariante*

La estadística univariante estudia cada variable de forma independiente. En este caso se analizaron los datos de cada elemento separadamente, lo que permite evaluar la uniformidad espacial de los valores. En el análisis de valores cuantitativos se pueden tener en cuenta:

- Medidas de centralización o localización: caracterizan el valor en torno al cual se agrupan los datos y son principalmente la moda, la mediana y la media aritmética.
- Medidas de dispersión: son útiles para comprobar la representatividad de los datos analizados. Son, por ejemplo la dispersión, la varianza, el rango, valores máximos y mínimos, etc.
- Medidas de forma: analizan la forma de la distribución de valores. Son los coeficientes de asimetría y curtosis.

Algunos parámetros interesantes son:

- Mínimo: Es el valor mínimo de cada serie de datos.
- Máximo: Es el valor máximo de cada serie de datos.
- Media: Es el valor promedio de la serie de datos.
- Desviación típica: En una serie de datos cuantitativa, representa la desviación de la distribución de los datos con respecto a la media aritmética. Se calcula como la raíz cuadrada de la varianza de una variable.

$$\sigma_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n}}$$

### **Ecuación 3. Fórmula de la desviación típica.**

- Coeficiente de asimetría: Es una medida del grado de asimetría de una medida con respecto a su media. Si es positivo, la distribución es asimétrica a la derecha, es decir, hay valores más separados de la media a la derecha que a la izquierda. En caso contrario se dice que hay asimetría negativa. Si el valor el coeficiente de asimetría es cero existe el mismo número de valor tanto a la izquierda como a la derecha de la media. Se puede calcular de diversas formas, aunque el más empleado es el Coeficiente de asimetría de Fischer:



$$\gamma = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^3}{n \cdot \sigma_x^3}$$

**Ecuación 4. Coeficiente de asimetría de Fischer.**

Siendo:

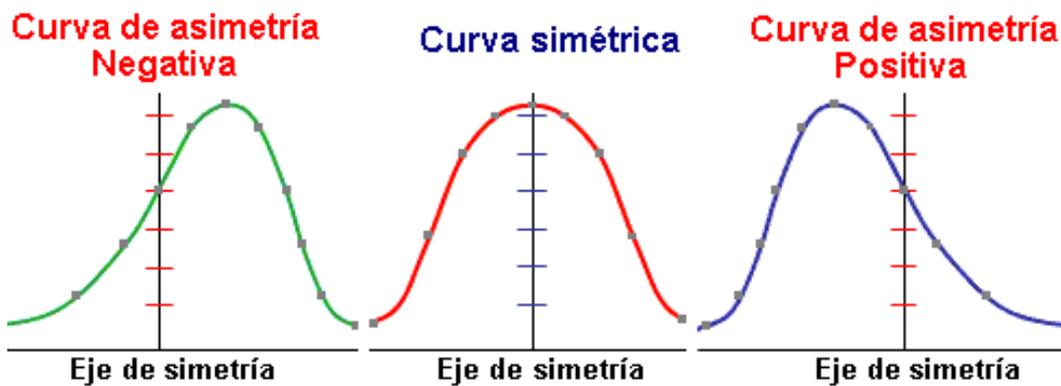
N: número total de muestras.

$x_i$ : Valores de la serie de datos.

$\bar{x}$ : Valor promedio de la serie de datos.

$\sigma_x$ : Desviación típica de la serie de datos.

. Coeficiente de asimetría (www.spssfree.com).



**Figura 51. Coeficiente de asimetría (www.spssfree.com).**

- Curtosis: También conocida como apuntamiento, es una medida de forma de la distribución que indica como de achatada o puntiaguda es su representación. A mayor grado de curtosis, mayor apuntamiento presentará la curva, lo que indica que hay un mayor número de medidas cercanas a la media. Si la curtosis toma un valor superior a 3 se dice que la curva es “leptocúrtica”. Una curtosis inferior a 3 (curva más achatada) indica un gran número de medidas con valores alejados de la media, y se conoce como “platicúrtica”. Curvas con valores iguales a 3 son mesocúrticas.

La curtosis se calcula de la siguiente forma:

$$Curtosis = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^4}{n \cdot \sigma_x^4} - 3$$

**Ecuación 5. Coeficiente de curtosis.**



- **Dispersión relativa (o coeficiente de variación):** Es la relación entre la desviación típica y la media aritmética.

### *Estadística Multivariante*

Mediante el análisis estadístico multivariante se estudian varias variables de un conjunto de datos simultáneamente. Permiten establecer relaciones entre variables o grupos de variables. Existen principalmente tres métodos de análisis multivariante:

#### Métodos de dependencia

Suponen que las variables analizadas están divididas en dos grupos: las variables dependientes y las variables independientes. El objetivo de los métodos de dependencia consiste en determinar si el conjunto de variables independientes afecta al conjunto de variables dependientes y de qué forma (Salvador, 2000).

El método de dependencia empleado fue el del “Coeficiente de Correlación lineal de Pearson” entre pares de variables, el cual se calcula, para dos variables  $x$  e  $y$ , de la siguiente forma:

$$\rho_{x,yy} = \sum_{i=1}^n \frac{(x_i - \bar{x}) \cdot (y_i - \bar{y})}{\sigma_x \cdot \sigma_y}$$

#### **Ecuación 6. Coeficiente de correlación lineal de Pearson.**

#### Métodos de interdependencia

Estos métodos no distinguen entre variables dependientes e independientes y su objetivo consiste en identificar qué variables están relacionadas, cómo lo están y por qué (Salvador, 2000).

Se empleó el Método de Ward para llevar a cabo un análisis de tipo Clúster, cuyo objetivo es clasificar los individuos del conjunto en grupos lo más internamente homogéneos posibles, de forma que se puedan obtener grupos de variables de características similares, bien diferenciados entre sí. Las variables se asocian de acuerdo a su distancia euclídea:

$$D = \sqrt{\sum_{i=1}^N (x_i - y_i)}$$

#### **Ecuación 7. Distancia euclídea entre pares de variables.**



### Resultados del análisis univariante

En primer lugar, hay que indicar que para el análisis estadístico únicamente se han considerado los elementos con mayor presencia en las muestras, despreciando aquellos cuyas concentraciones se encuentran mayoritariamente por debajo del nivel de detección. Por otra parte, para aquellos elementos cuya concentración supera el límite de detección en la mayoría de las muestras analizadas, se ha tomado la mitad del error como valor de aquellos datos puntuales inferiores a dicho límite.

En la siguiente tabla se resumen los resultados del análisis univariante, el cual se ha llevado a cabo con las fórmulas anteriormente comentadas:

	N	Mínimo	Máximo	Media	Desv. típica	Asimetría	Curtosis	Disp. rel.
As	29	7,1	4353	601	987	2,5	6,9	1,6
Ba	29	16	16311	1963	3279	3,3	13,1	1,7
Ca	29	373,8	88135	17063	18952	2,3	6,4	1,1
Co	29	10,7	18508	2165	4260	2,8	8,0	2,0
Cu	29	16,0	21423	2491	4733	3,0	9,7	1,9
Fe	29	1474	57525	22761	14575	0,6	0,3	0,6
K	29	1724	18919	10358	4373	-0,2	-0,2	0,4
Mn	29	13,7	4545	2330	1448	-0,2	-1,2	0,6
Ni	29	14,1	9704	1223	2345	2,6	6,5	1,9
Pb	29	2,4	106	27	22	1,8	5,6	0,8
Rb	29	4,8	98	52	27	-0,1	-1,2	0,5
S	29	87,3	2606	636	581	2,0	4,5	0,9
Ti	29	513,7	4523	2817	1066	-0,2	-0,7	0,4
V	29	24,6	160	87	41	0,0	-1,4	0,5
Zn	29	15,7	429	119	83	2,1	6,4	0,7
Zr	29	54,0	673	368	164	-0,1	-0,9	0,4

**Tabla 17. Resultados del análisis estadístico univariante.**

El elemento que presenta una mayor concentración de los elementos seleccionados es el Ca, debido sin duda a la naturaleza calcárea del sustrato rocoso. También presentan valores máximos elevados los elementos Cu-Ba-Co y Ni (debido a la cercanía de la mineralización) y el K, que es un elemento natural en los suelos. Tampoco se debe descartar –aunque es poco probable– una posible adición de potasio a los suelos a través de fertilizantes potásicos, al tratarse de una zona en la que se desarrollan actividades agrícolas y ganaderas.

Es preferible, a fin de analizar la heterogeneidad de las muestras, fijarse en la dispersión relativa (cociente entre desviación típica y media), ya que los rangos de valores difieren sustancialmente entre diferentes variables.

Se puede observar que uno de los elementos con menor dispersión relativa es el K. Esto es debido a que su presencia en los suelos es de origen natural y no está relacionada con un tipo



concreto de mineralización, por lo que se distribuye de manera muy uniforme dentro de los suelos muestreados. Otros elementos con baja desviación relativa son el rubidio, el titanio, el zirconio o el vanadio, cuyo origen más probable es natural. En contraposición, elementos asociados a la mineralización, como Co, Cu y Ni, así como As y Ba presentan dispersiones relativas mucho mayores. La asimetría es manifiestamente positiva para elementos como As-Co-Ba y Cu. Por lo tanto, la mayor parte de las muestras toman valores mayores a la media. La elevada dispersión relativa (o distribución heterogénea) de los elementos asociados a la mineralización se debe principalmente a dos factores:

- La presencia natural elevada de estos elementos en el yacimiento.
- La acción antrópica: la extracción del mineral y su disposición en escombreras aumenta la concentración de estos elementos en las zonas cercanas a las mismas.

Curiosamente, los valores que presentan un mayor coeficiente de curtosis son, en general, los relacionados con la mineralización (Ba, Co y Cu,...). Una mayor curtosis implica una mayor concentración de datos muy cerca de la media de la distribución coexistiendo al mismo tiempo con una relativamente elevada frecuencia de datos muy alejados de la misma. Esto explica una forma de la distribución de frecuencias con colas muy elevadas y con un centro muy apuntado, lo que en este caso concuerda con valores máximos en el entorno de las escombreras y valores muy bajos lejos de la influencia de la mineralización y su explotación. En cambio, elementos con una relación menor con la mineralización tienen coeficientes de curtosis menores a 3, e incluso negativos, lo que indica la existencia de valores muy alejados a la media y distribuciones achatadas.

#### *Resultados del análisis multivariante*

##### a) Matriz de coeficientes de correlación

En la siguiente tabla se presenta la matriz simétrica de correlaciones, en la aparecen los coeficientes de Pearson de las distintas parejas de elementos:



	As	Ba	Ca	Co	Cu	Fe	K	Mn	Ni	Pb	Rb	S	Ti	V	Zn	Zr
As	1															
Ba	0,93	1														
Ca	0,75	0,69	1													
Co	0,79	0,59	0,57	1												
Cu	0,97	0,90	0,82	0,79	1											
Fe	0,64	0,57	0,47	0,65	0,70	1										
K	0,00	-0,04	-0,11	0,23	-0,01	0,58	1									
Mn	0,17	0,18	0,00	0,24	0,21	0,74	0,70	1								
Ni	0,84	0,67	0,62	0,99	0,84	0,67	0,21	0,24	1							
Pb	0,30	0,33	0,33	0,19	0,28	0,13	0,07	0,05	0,22	1						
Rb	-0,18	-0,17	-0,27	-0,01	-0,17	0,54	0,90	0,81	-0,03	0,03	1					
S	0,77	0,62	0,81	0,71	0,83	0,46	-0,19	-0,02	0,74	0,28	-0,36	1				
Ti	-0,67	-0,60	-0,68	-0,44	-0,63	0,00	0,48	0,37	-0,48	-0,28	0,69	-0,73	1			
V	-0,19	-0,16	-0,27	-0,04	-0,14	0,48	0,71	0,65	-0,06	-0,12	0,80	-0,34	0,61	1		
Zn	0,02	0,07	0,18	-0,08	0,02	0,02	0,13	0,07	-0,05	0,58	0,12	0,14	-0,02	-0,01	1	
Zr	-0,72	-0,61	-0,57	-0,60	-0,67	-0,48	-0,08	-0,24	-0,63	-0,26	0,06	-0,65	0,67	0,07	-0,01	1

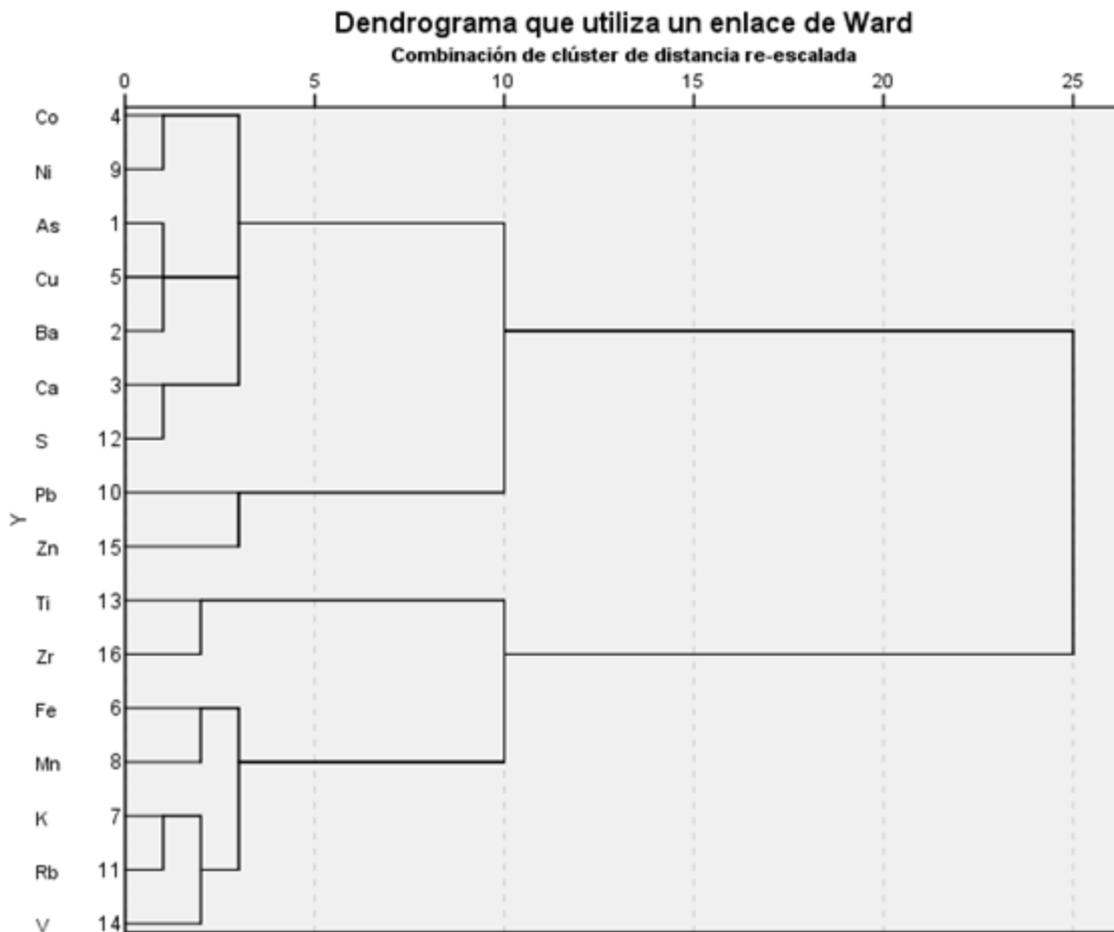
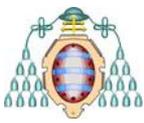
**Tabla 18. Matriz de coeficientes de correlación.**

Para la interpretación de los resultados de la tabla anterior, se debe tener en cuenta que los valores cercanos a 1 son los que presentan una mayor correlación; es decir, la distribución espacial de estos elementos sigue un patrón similar. De esta forma se pueden encontrar relaciones entre elementos. Los elementos con un mayor índice de correlación son: As-Ba, As-Cu, Ba-Co, K-Rb y Ni-Co, entre otros. Algunos de estos pares de elementos (como Co-Cu-Ni entre sí), están asociados a la mineralización, por lo que tienden a aparecer juntos. El As y el Ba presentan en general coeficientes altos de correlación con los elementos de la mineralización, por lo que se puede concluir que existe una relación directa entre los niveles de estos elementos y la mineralización.

Por otra parte, elementos no relacionados con la mineralización, sino de origen geogénico y con afinidad geoquímica (próximos en la tabla periódica), como Rb-K, Fe-Mn, etc., también presentan elevados coeficientes de correlación entre sí (y baja correlación con los elementos asociados a la mineralización).

b) Análisis de Agrupamiento o clustering

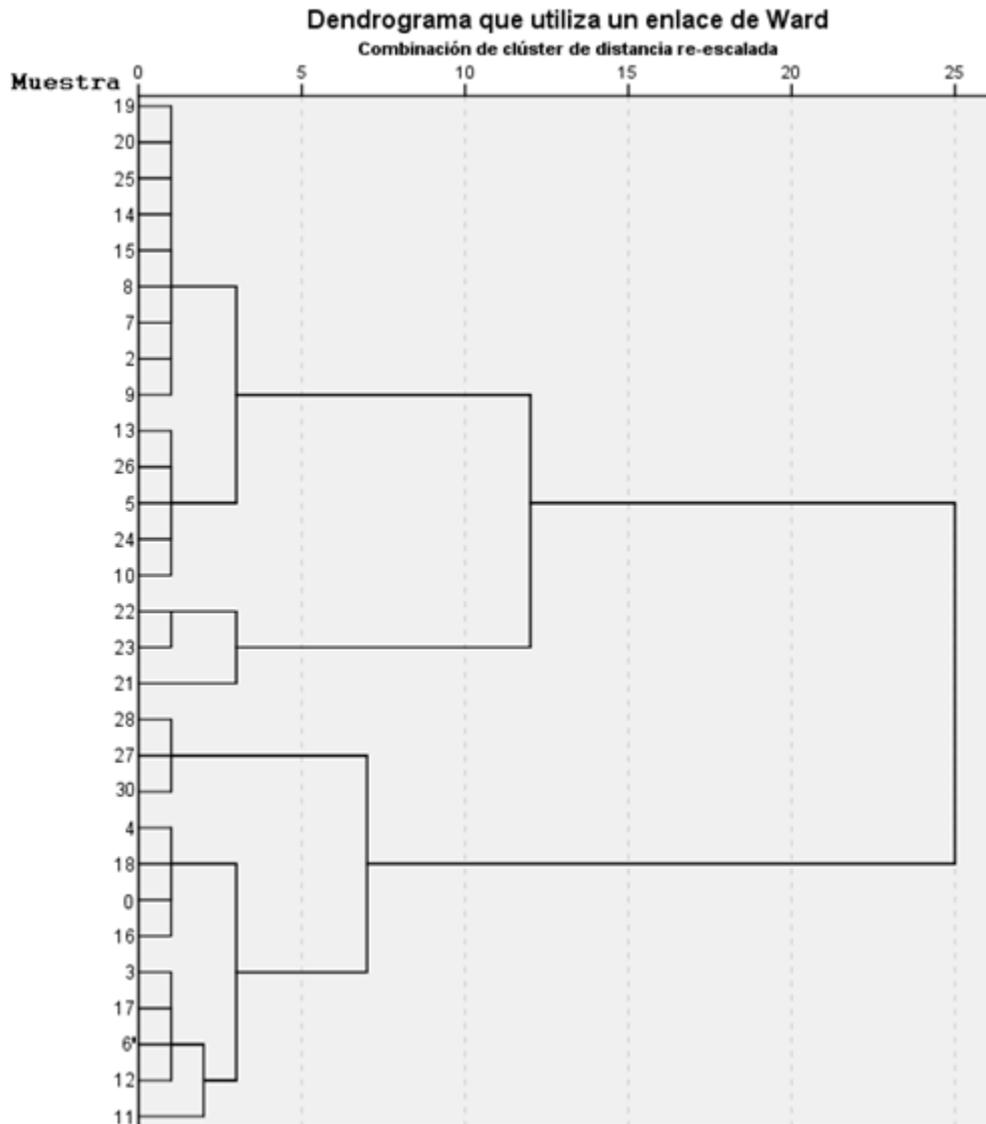
En la siguiente imagen se presenta un dendrograma, elaborado mediante el Método de Ward, y que muestra los grupos de elementos que tienen una mayor relación entre sí.



**Figura 52. Agrupamiento de elementos (según distancia euclídea).**

En la forma del dendrograma se pueden observar claramente dos grandes grupos, que corresponden respectivamente a los elementos de la mineralización (grupo superior) y a los elementos que aparecen en el suelo de forma natural (en la parte inferior del dendrograma). Dentro del primer grupo los elementos con una mayor interrelación son el cobre, el arsénico y el bario por una parte, y el cobalto y el níquel por otra. Esto representa, de alguna forma, la composición de los minerales que integran en su composición a los citados elementos. El Co y el Ni se asocian entre sí (en sulfuros de Fe, según Flórez (1998), mientras que las fases cupríferas (cobres grises y calcopirita parecen seguir un patrón similar al de los minerales de Ba (¿barita?) y As (al menos, eritrina). El Fe y el Mn también han sido observados formando parte de la paragénesis mineral en las muestras de escombrera; sin embargo, su presencia principal es en forma natural, dado que salen agrupados con K-Rb-Ti-Zr y V. Por otra parte, dado que lo que se ha analizado es la presencia de estos elementos en los suelos, además del origen, juega un importante papel la movilidad diferencial de unos y otros elementos.

Este agrupamiento se ha realizado también considerando cada una de las muestras, en lugar de los elementos analizados (*clustering* por casos). El resultado se muestra en la siguiente figura:



**Figura 53. Agrupamiento de muestras (según distancia euclídea).**

Como se acaba de indicar, este dendrograma agrupa las muestras del suelo de acuerdo a sus similitudes en cuanto a sus contenidos en los distintos elementos. Así, en la parte superior se agrupan las muestras con contenidos más bajos en los elementos relacionados con la mineralización, mientras que la inferior agrupa las muestras con contenidos altos. Ésta a su vez se subdivide en varios grupos. Destaca el grupo formado por las muestras 3, 17, 6', 12 y 11, todos ellos puntos en las proximidades de escombreras o bocaminas.



#### 4.4.2. MAPAS GEOQUÍMICOS

La representación gráfica de las concentraciones de los distintos elementos es clave para visualizar la distribución espacial de los contaminantes y el alcance de los mismos. Para realizar esta representación se empleó el programa informático Surfer, de la casa Golden Software LLC. Permite realizar mapas y contornos en 2D y 3D de una forma rápida. Para ello se deben introducir los datos obtenidos en el análisis mediante Fluorescencia de Rayos X junto con las coordenadas de la malla utilizada.

A continuación se muestran los mapas de isoconcentraciones de diversos elementos sobre el mapa topográfico del área muestreada (para ver la localización de las muestras, consultar el apartado 3.1 de este trabajo). Comenzaremos por los elementos clave de la mineralización metálica que son Cu-Co-Ni:

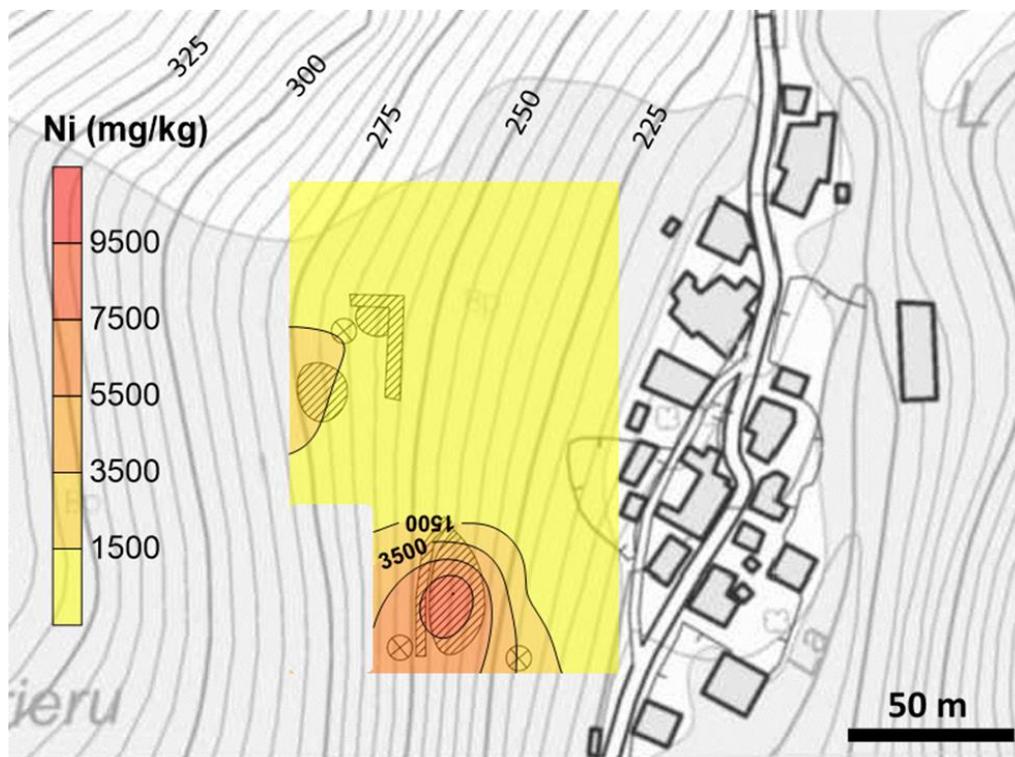


Figura 54. Mapa de isoconcentraciones de Ni.

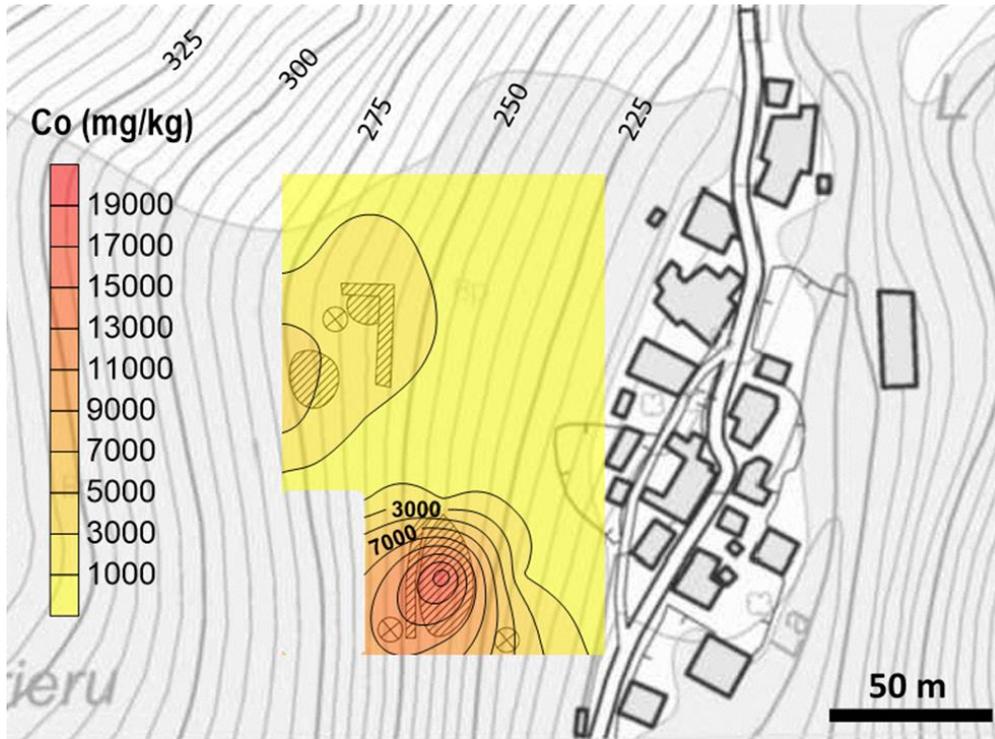


Figura 55. Mapa de isoconcentraciones de Co.

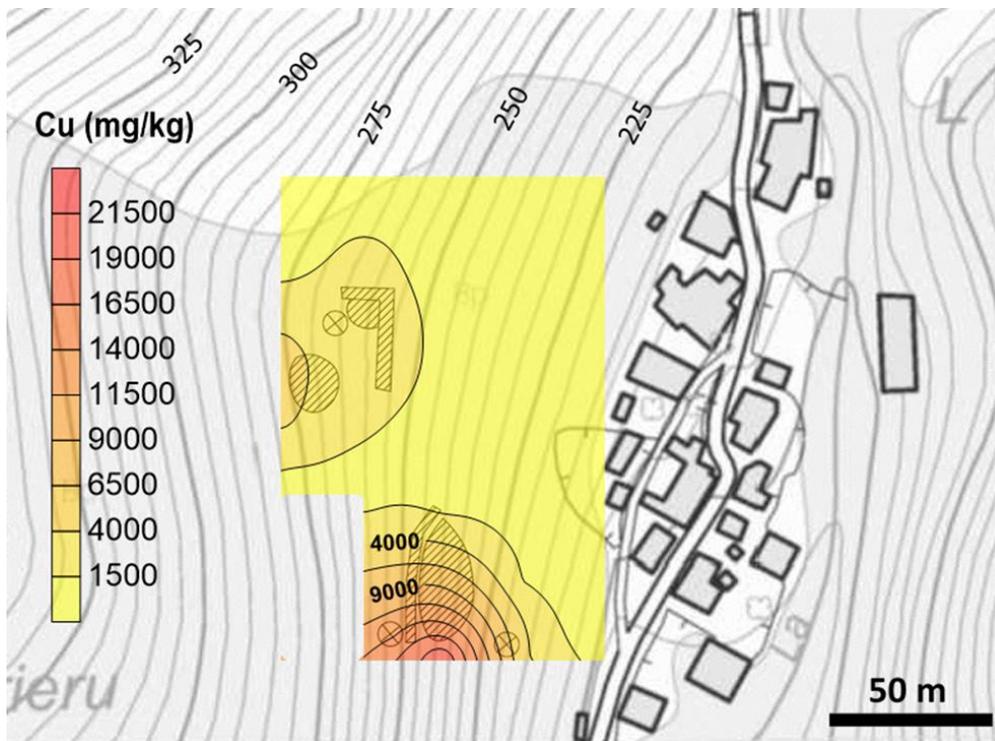


Figura 56. Mapa de isoconcentraciones de Cu.



Se puede observar como las distribuciones del Ni, Cu y Co siguen un patrón muy similar, como era de esperar. En los tres casos las mayores concentraciones coinciden con las escombreras, en especial con la escombrera sur. En general, las concentraciones disminuyen rápidamente a medida que aumenta la distancia a la escombrera y la bocamina. Sí es posible identificar una mayor movilidad relativa de Cu y Co (muy parecida entre sí) con respecto al Ni, sobre todo en los gráficos que corresponden a las labores superiores, situadas más al norte: esto puede ser debido a un efecto de arrastre (en solución y/o en suspensión) de los compuestos de Co y Cu, posiblemente más solubles (o de tamaño inferior y mejor liberación) que los de Ni.

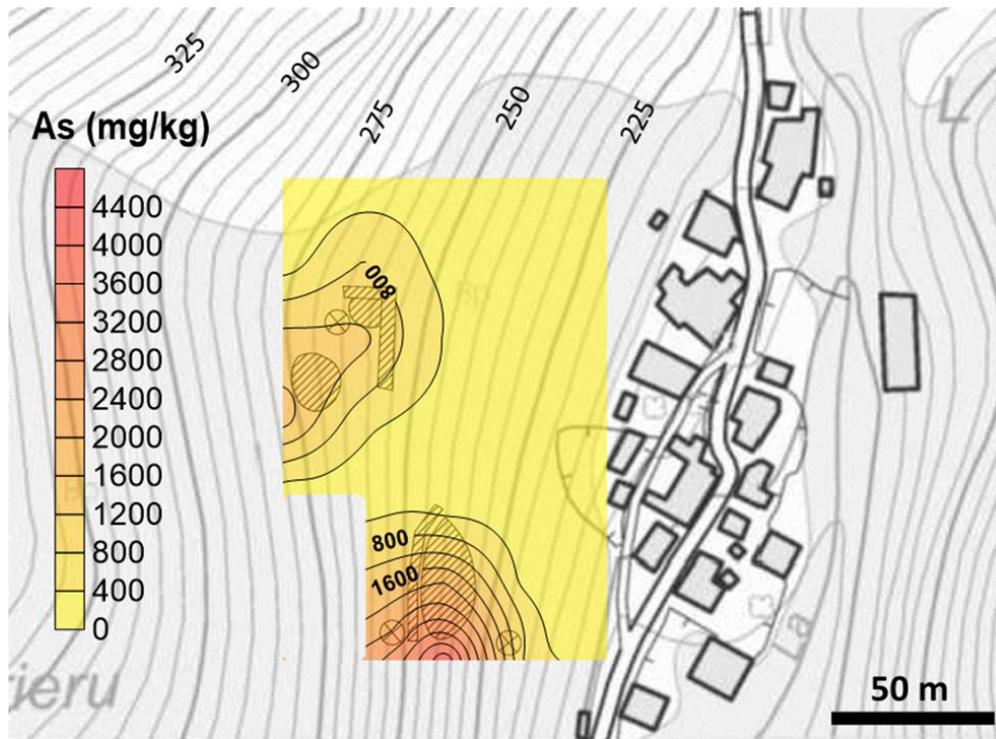
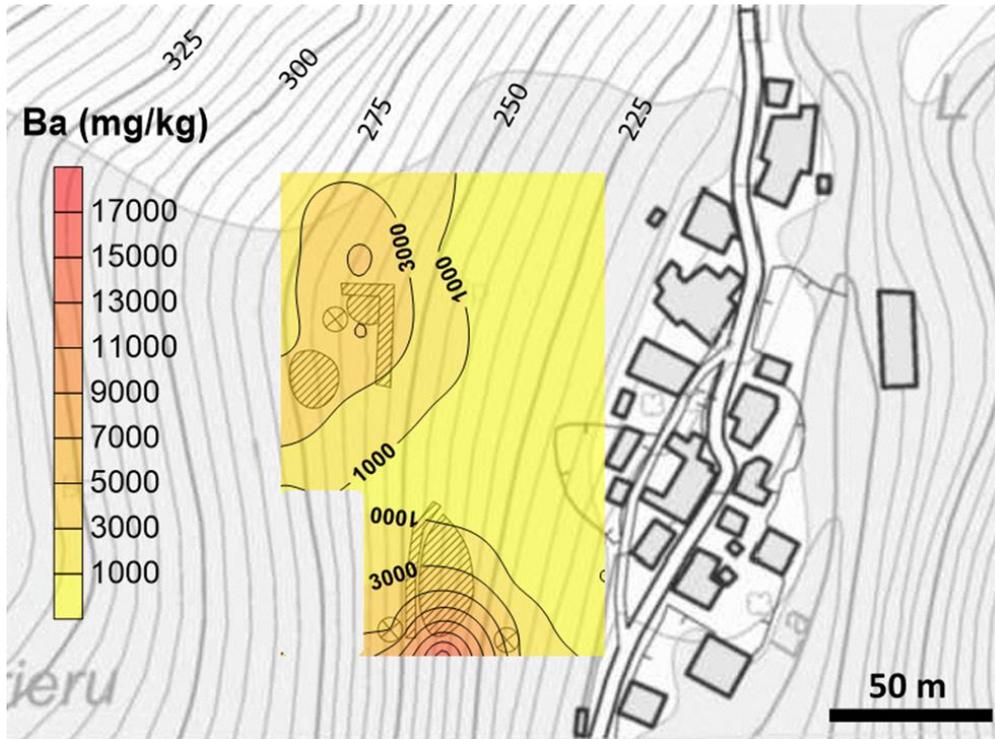


Figura 57. Mapa de isoconcentraciones de As.



**Figura 58. Mapa de isoconcentraciones de Ba.**

Tanto el As como el Ba presentan una distribución muy similar a la del Cu, con concentraciones más altas en las cercanías de las escombreras, y decrecientes hacia las cotas más bajas siguiendo, en líneas generales, la dirección de la línea de máxima pendiente. También presentan un pico de concentración desviado hacia el sur de las escombreras, lo que indica una posible migración conjunta de estos tres elementos en esa dirección.

El K y el Mn (ver siguientes mapas) sin embargo presentan una distribución de concentraciones claramente diferente a la mostrada para el conjunto Cu-Co-Ni-As-Ba, al tratarse de elementos de origen natural (K) o mixto (Mn), tal y como se muestra en las figuras siguientes. Pueden existir zonas de anomalía positiva de estos elementos en torno a las labores mineras, pero también en otras áreas a cotas iguales o menores. Además, su distribución espacial obedece a gradientes más suaves y que no son máximos según la dirección de la máxima pendiente

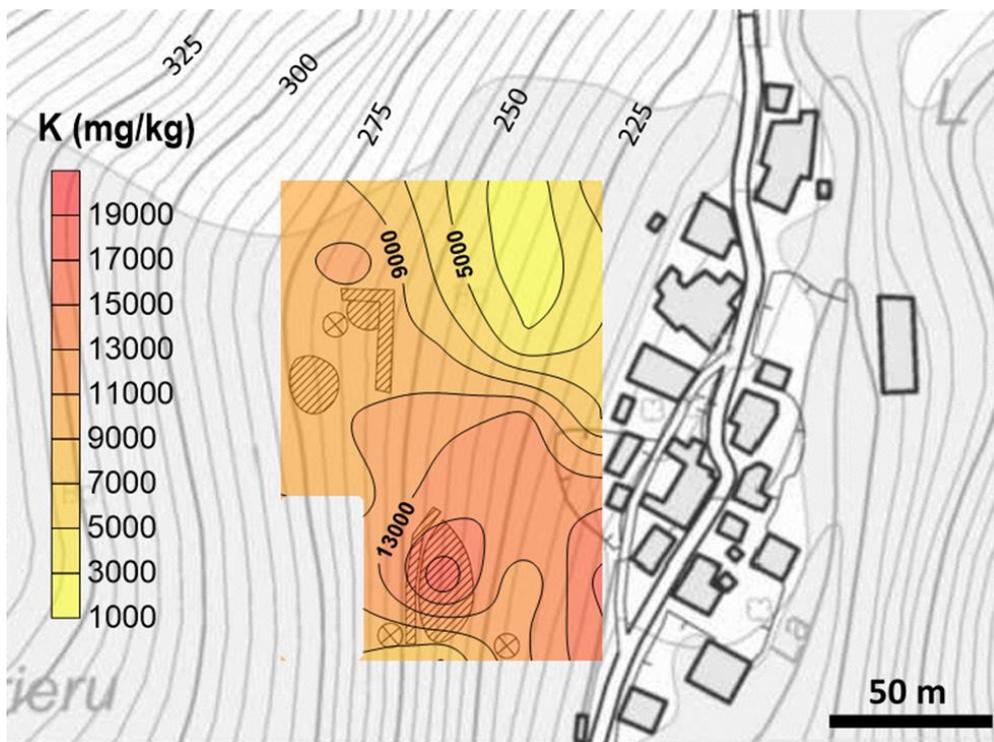
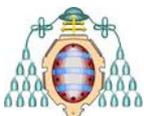


Figura 59. Mapa de isoconcentraciones de K.

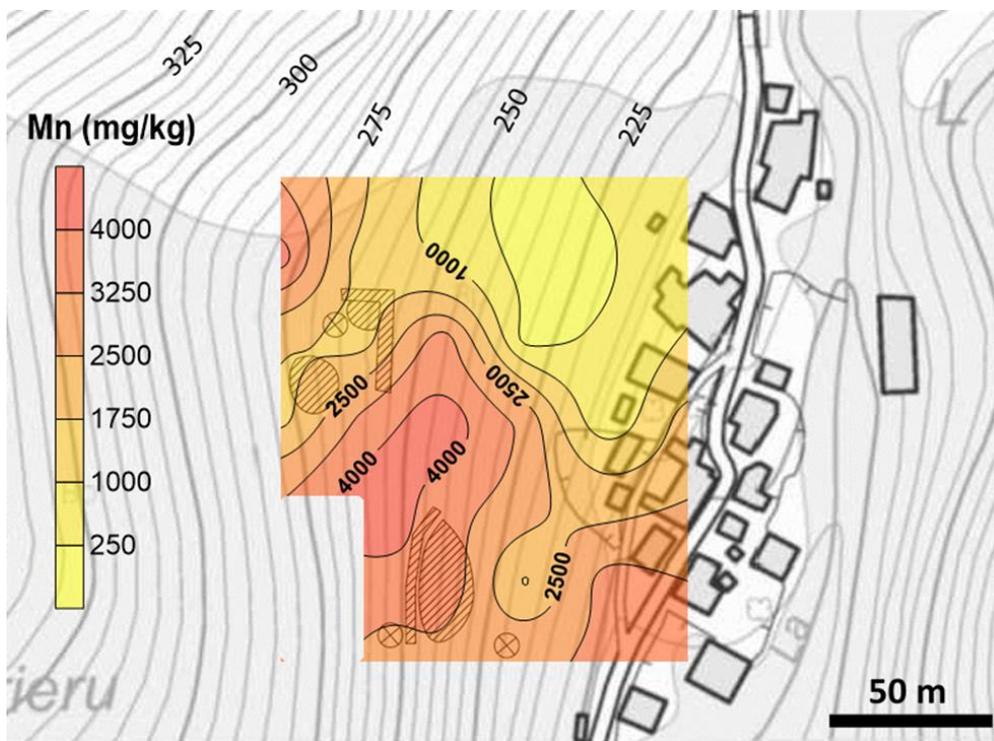


Figura 60. Mapa de isoconcentraciones de Mn.



---

#### **4.5. ANÁLISIS DE RIESGOS**

##### *Antecedentes*

Para considerar un suelo como contaminado por un elemento traza o metal deben tenerse en cuenta los Niveles Genéricos de Referencia (NGR) de dicho elemento, que han sido determinados teniendo en cuenta los usos del suelo y los niveles de fondo y que ya se han citado previamente.

Los criterios para la declaración de un suelo como contaminado están descritos en el Real Decreto 9/2005, del 14 de enero. De acuerdo al mismo, un suelo no contaminado por un elemento debe tener concentraciones del mismo inferiores al NGR. Un suelo se considerará contaminado cuando las concentraciones del elemento superen más de 100 veces el NGR. Cualquier caso intermedio entre los dos anteriores debe ser sujeto a una evaluación de riesgos. En el Principado de Asturias los NGR fueron publicados en la Resolución de 20 de marzo de 2014, de la Consejería de Fomento, Ordenación del Territorio y Medio Ambiente.

Los NGR para el Principado de Asturias están disponibles para los usos del suelo: industrial, recreativo, residencial y otros usos. En el presente análisis se han empleado los NGR para “Otros usos” por ser ésta la opción más restrictiva, que incluye actividades como la ganadería, agricultura, etc. y dado que en la zona y sus proximidades existen pequeñas explotaciones ganaderas, así como huertas, etc.





---

Como se puede apreciar en la tabla anterior, el Cu, el Co y el Ni toman valores superiores a 100 veces el NGR para varias muestras, por lo que se pueden considerar, directamente, como tomadas sobre suelo contaminado. En concreto, las muestras 11 y 12 tienen concentraciones muy altas de estos tres elementos, dada la cercanía de las mismas con respecto a labores mineras y de una de las escombreras. Además, otros 6 elementos requieren una evaluación de riesgos, por presentar valores superiores a los NGR. Estos elementos son: As, Ba, Hg, Mo, Pb y V.

Se puede comprobar que, si se toman los NGR establecidos para usos industriales del suelo, el número de elementos que requieren análisis posterior descende, y no aparece ningún elemento por el que se deba considerar el suelo contaminado (ver tabla siguiente). En este supuesto, el análisis de riesgos habría de llevarse a cabo sobre el conjunto Cu-Co-Ni-As-Ba.



Muestra	Ag	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Mn	Mo	Ni	Pb	Sb	Se	Sn	V	Zn
0	< LOD	55,19	159,1	< LOD	110,4	38,65	242,6	< LOD	2066,2	< LOD	53,9	106,4	< LOD	< LOD	< LOD	76,7	286,2
2	< LOD	73,09	573,2	< LOD	151,6	71,16	106,4	< LOD	3245,4	6,52	66,7	9,9	< LOD	< LOD	< LOD	135,7	79,8
3	< LOD	1790,32	4797,4	< LOD	4089,6	31,05	4615,3	14,9	1525,7	13,53	2425,9	38,0	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	158,3
4	< LOD	1337,52	2161,5	< LOD	3403,6	< LOD	4205,9	23,0	1873,0	10,19	1856,2	31,5	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	130,2
5	< LOD	106,46	2191,4	< LOD	178,2	41,89	204,1	9,5	4380,2	< LOD	112,1	19,5	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	170,7
6	< LOD	2542,89	5238,0	< LOD	12067,7	< LOD	14105,3	37,2	3059,6	21,56	6371,3	32,6	83,9	< LOD	< LOD	80,2	48,6
7	< LOD	131,36	796,1	< LOD	443,5	57,97	712,7	8,4	4544,6	5,82	187,2	26,5	< LOD	3,4	< LOD	148,8	104,4
8	< LOD	109,85	< LOD	< LOD	290,5	< LOD	373,0	< LOD	459,1	4,08	173,7	15,6	< LOD	< LOD	< LOD	53,8	109,5
9	< LOD	1294,91	5173,4	< LOD	2447,2	< LOD	3016,4	20,0	1382,3	3,86	1389,5	30,6	< LOD	< LOD	< LOD	96,0	71,7
10	< LOD	795,97	5492,9	< LOD	1787,5	27,59	2070,1	10,1	1380,3	< LOD	1319,7	49,3	< LOD	< LOD	< LOD	80,1	81,7
11	< LOD	4352,74	16311,2	< LOD	9840,3	< LOD	21422,9	38,9	3199,7	30,21	6576,4	50,6	159,8	< LOD	< LOD	< LOD	189,6
12	< LOD	1964,1	3587,0	< LOD	18507,7	< LOD	8131,5	27,5	3791,9	37,39	9703,9	27,2	62,0	< LOD	< LOD	108,5	83,9
13	< LOD	149,13	251,0	< LOD	377,9	41,41	539,2	< LOD	3589,7	< LOD	263,7	16,6	< LOD	< LOD	< LOD	130,3	100,5
14	< LOD	202,33	627,4	< LOD	365,7	55,85	836,1	< LOD	4451,4	< LOD	223,5	22,1	< LOD	< LOD	< LOD	100,2	122,8
15	< LOD	372,78	1742,9	< LOD	882,2	35,66	1089,3	< LOD	3619,8	< LOD	388,5	38,7	< LOD	< LOD	< LOD	129,9	115,7
16	< LOD	230,34	726,9	< LOD	643,5	23,37	626,1	< LOD	922,6	< LOD	320,6	32,1	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	75,4
17	< LOD	699,17	2404,1	< LOD	4185,3	< LOD	4542,1	< LOD	2995,5	10,45	2312,7	50,6	< LOD	< LOD	< LOD	112,0	147,0
18	< LOD	218,67	74,8	< LOD	932,2	< LOD	1355,8	7,4	1644,8	6,45	532,0	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	101,8	81,6
19	< LOD	79,47	335,2	< LOD	62,15	245,0	245,0	< LOD	2832,0	< LOD	102,7	22,1	< LOD	< LOD	< LOD	159,8	177,4
20	< LOD	72,53	511,1	< LOD	102,5	53,54	228,1	< LOD	3067,4	< LOD	125,9	32,3	< LOD	< LOD	< LOD	114,2	182,4
21	< LOD	33,97	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	39,7	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	44,6	18,5
22	< LOD	7,14	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	16,2	< LOD	< LOD	3,95	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	36,4	17,0
23	< LOD	7,87	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	16,0	< LOD	< LOD	5,78	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	38,1	15,7
24	< LOD	97,07	413,2	< LOD	434,8	58,82	396,5	< LOD	3553,3	< LOD	213,2	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	132,0	84,9
25	< LOD	74,11	1117,8	< LOD	215,0	44,82	475,1	< LOD	3559,3	4,85	143,4	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	123,0	73,9
26	< LOD	65,97	< LOD	< LOD	100,3	42,22	216,1	< LOD	2127,7	< LOD	89,4	8,5	< LOD	< LOD	< LOD	128,4	108,5
27	< LOD	19,04	< LOD	< LOD	< LOD	17,54	224,2	< LOD	416,9	< LOD	< LOD	34,3	< LOD	< LOD	< LOD	46,5	83,4
28	< LOD	528,15	2118,1	< LOD	1105,9	55,89	2115,6	37,0	3434,8	< LOD	439,5	15,8	< LOD	< LOD	< LOD	111,2	99,3
30	< LOD	13,18	< LOD	< LOD	174,8	174,8	61,5	< LOD	415,6	< LOD	39,2	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	60,1	429,5
NGR Industrial	200	200	10000	200	300	10000	4000	100	9635	600	6500	800	295	2500	10000	1505	10000
			< NGR; No contaminado														
			> NGR; P recisa análisis de riesgos														

Tabla 20. Determinación de la contaminación por diversos elementos según los NGR para “Uso Industrial”.



---

### *Evaluación de riesgos*

La evaluación de riesgos está formada por cuatro partes: identificación de peligros, evaluación toxicológica, evaluación de la exposición y cuantificación del riesgo. Se describen brevemente a continuación:

- **Identificación de peligros:** Consiste en analizar la información existente para hacer una primera selección de los elementos que deben ser evaluados. Éstos serán los elementos que sobrepasen los NGR. En este estudio se deben analizar los siguientes elementos: Cu-Co-Ni-As-Ba-Hg-Mo-Pb y V.
- **Evaluación toxicológica:** Se recopilan y analizan los datos de toxicidad existentes sobre los elementos seleccionados en el paso anterior.
- **Evaluación de la exposición:** Se estima la magnitud de las exposiciones humanas, de la frecuencia y duración de estas exposiciones y de las rutas y vías potenciales de exposición (ver [www.mapama.gob.es](http://www.mapama.gob.es)).
- **Cuantificación del riesgo:** Se evalúa cuantitativamente el riesgo con los datos de toxicidad y exposición de los contaminantes.

### *Identificación de peligros*

Los elementos que deben ser evaluados en este trabajo son los siguientes: Cu-Co-Ni-As-Ba-Hg-Mo-Pb y V.

### *Evaluación toxicológica*

Las sustancias tóxicas se clasifican en cancerígenas o no cancerígenas. Para las sustancias no cancerígenas se han establecido las “Dosis de Referencia”, las cuales representan la máxima exposición diaria a un elemento que no tiene efectos adversos sobre la salud de las personas. Para las sustancias cancerígenas no se considera que exista un nivel límite por debajo del cual no se producen efectos adversos, si no que se considera que cualquier exposición puede aumentar la probabilidad de desarrollar un cáncer. Por tanto, en la evaluación toxicológica, se emplea el “Factor de Pendiente”, o SF (*Slope Factor*), que multiplicado por la dosis diaria de exposición da la probabilidad de que un receptor desarrolle cáncer a lo largo de su vida como consecuencia de la exposición. (U.S. Environmental Protection Agency, 2005)

### **Arsénico (As)**

El As ha sido clasificado como cancerígeno por la Organización Mundial de la Salud. Además de cáncer de piel, la exposición prolongada al arsénico también puede causar cáncer de vejiga y de pulmón. Otros efectos sobre la salud de la ingesta de arsénico son: problemas relacionados con el desarrollo, neurotoxicidad, diabetes y enfermedades pulmonares y cardiovasculares (Organización Mundial de la Salud, 2016).



### **Bario (Ba)**

Los compuestos solubles de bario (cloruro, nitrato, hidróxido) son sumamente tóxicos; la inhalación de los compuestos insolubles (sulfato) puede producir neumoconiosis. Muchos de los compuestos, como el sulfuro, el óxido y el carbonato, pueden producir irritación local en ojos, nariz, garganta y piel (Nordberg, 2001). Presenta también efectos derivados de su intercambio con el K y el Ca en músculos, músculo miocardio o el sistema nervioso (Repetto, 1995).

### **Cobalto (Co)**

Elevadas exposiciones al Co han sido relacionadas con daños hepáticos, al corazón y al tiroides. Causa irritación en la piel y las vías respiratorias, pudiendo llegar a causar asma y otros problemas pulmonares. Está clasificado como elemento cancerígeno por la OMS (Organización Mundial de la Salud, 2006).

### **Cobre (Cu)**

Aunque el cobre es esencial para la salud, exposiciones prolongadas al mismo pueden producir irritación de las mucosas, náuseas, etc. La intoxicación por cobre produce daños en riñones e hígado (<https://www.atsdr.cdc.gov>).

### **Mercurio (Hg)**

El mercurio elemental y el metilmercurio son tóxicos para el sistema nervioso central y el periférico. La inhalación de vapor de mercurio puede ser perjudicial para los sistemas nervioso e inmunitario, el aparato digestivo y los pulmones y riñones, con consecuencias a veces fatales. Las sales de mercurio inorgánicas son corrosivas para la piel, los ojos y el tracto intestinal y, al ser ingeridas, pueden resultar tóxicas para los riñones. Tras la inhalación o ingestión de distintos compuestos de mercurio o tras la exposición cutánea a ellos se pueden observar trastornos neurológicos y del comportamiento, con síntomas como temblores, insomnio, pérdida de memoria, efectos neuromusculares, cefalea o disfunciones cognitivas y motoras (Organización Mundial de la Salud, 2017).

### **Molibdeno (Mo)**

Los efectos de la exposición al molibdeno dependen en gran medida de la solubilidad del compuesto. La exposición al trióxido de molibdeno produce irritación ocular y de las mucosas de la nariz y la garganta. Un síntoma característico de la intoxicación por molibdeno es la anemia, con concentraciones bajas de hemoglobina y disminución del recuento de células (Nordberg, 2001).



### **Níquel (Ni)**

En general, la toxicidad del níquel es baja, y son necesarias dosis muy elevadas para notar efectos adversos. Los efectos más graves a la salud por exposición al níquel son la bronquitis crónica, la disminución de la función pulmonar y cáncer de los pulmones y los senos nasales. Por tanto es considerado un elemento cancerígeno.

### **Plomo (Pb)**

El plomo se acumula en el sistema nervioso central, produciendo daños en el mismo. Es especialmente perjudicial para el desarrollo mental en niños. Los síntomas más leves de una intoxicación por plomo incluyen dolor de cabeza, anemia, insomnio o hipotensión. En casos más graves puede dar lugar a problemas gastrointestinales y en los riñones.

### **Vanadio (V)**

La exposición a niveles altos de vanadio en el aire puede dañar los pulmones. Por otra parte, la intoxicación por ingestión de vanadio provoca diarrea leve y calambres estomacales. La Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC) ha clasificado al pentóxido de vanadio como posiblemente carcinogénico en seres humanos basado en evidencia de cáncer del pulmón en ratones expuestos al vanadio ([www.atsdr.cdc.gov](http://www.atsdr.cdc.gov)).

#### *Evaluación de la exposición*

El objetivo de esta fase es determinar el nivel de exposición de los receptores a los contaminantes presentes en el suelo. Para ello se deben tener en cuenta las tres posibles vías de exposición: ingestión, inhalación y contacto dérmico. Para cada una de estas vías, se calcula una dosis de exposición diaria. La exposición total al contaminante será la suma de las dosis por las tres vías diferentes (Ordóñez, *et al*, 2011).

La ecuación general de la evaluación de la exposición es:

$$D = \frac{C \cdot EF \cdot ED \cdot CR}{BW \cdot AT}$$

#### **Ecuación 8. Dosis de exposición.**

Esta ecuación tiene en cuenta la concentración del contaminante en el suelo, la frecuencia y duración de la exposición, el peso de la persona y la velocidad de ingestión, inhalación, o contacto con el suelo contaminado. Para estimar estos parámetros se usan las guías de la agencia de protección medioambiental estadounidense (EPA):



- C: Concentración del contaminante en el suelo (mg/kg).
- CR: Tasa de ingestión (mg suelo/día). Se estima en 100 mg/día para adultos y 200 mg/día para niños.
- EF: Frecuencia de exposición (días/año).
- ED: Duración de la exposición (años). Es la edad media del receptor y se considera de 30 años para adultos y 6 en el caso de los niños.
- BW: Peso corporal promedio (kg). Se considera de 70 kg para los adultos y 6 para los niños.

Para contaminantes no cancerígenos se considera que  $AT = ED \text{ (años)} \cdot 365 \text{ (días/año)}$ , por lo que para adultos será de 10950 días y para niños de 2190 días. En el caso de contaminantes cancerígenos el riesgo se expresa como la probabilidad de que el receptor desarrolle cáncer a lo largo de su vida, por lo que el tiempo medio se considera de  $70 \text{ años} \cdot 365 \text{ días/año} = 25550$  días, tanto en niños como en adultos.

La concentración de cada elemento varía mucho entre diferentes muestras, por lo que tomar un valor medio de la concentración puede dar lugar a una mala estimación del riesgo, ya que no se estarían teniendo en cuenta las concentraciones más altas. Para subsanar esto, se usa la concentración del límite superior del intervalo de confianza en torno a la media, para un nivel de confianza del 95%. Estos valores se hallan aplicando herramientas estadísticas, como el software ProUCL 5.0., recomendado por la EPA para el análisis estadístico de datos medioambientales, que se ha utilizado en este caso. Los valores de concentraciones obtenidos se muestran en la segunda columna de la Tabla 22.

El tiempo de exposición varía según el tipo de actividades que se desarrollan en la zona. Si se considera que los receptores visitan la zona de forma puntual, para desarrollar trabajos agrícolas o ganaderos, se puede tomar como frecuencia de exposición 20 días/año. Este tiempo resulta estimando un tiempo de visita de 15 minutos al día durante 10 meses, y de 8 horas al día durante 2 meses. Sin embargo, si se considera una zona residencial (dada la proximidad de las viviendas), se toma una frecuencia de exposición de 350 días. A fin de evaluar la situación de la forma más completa posible, en este estudio se van a considerar ambas situaciones.

A continuación se presenta la metodología para calcular la dosis de exposición para cada vía.

## 1. Ingestión

La dosis de contaminante ingerida con las partículas del suelo se calcula como:

$$D_{ing} = \frac{C \cdot EF \cdot ED \cdot CR}{BW \cdot AT} \cdot CF \quad [mg \cdot kg^{-1} \cdot día^{-1}]$$

**Ecuación 9. Dosis de ingestión (Ordóñez, et al, 2011).**



Siendo:

CF: Factor de conversión igual a  $10^{-6}$  kg/mg.

AT: Tiempo medio en días.

## 2. Inhalación

La dosis de inhalación de partículas se calcula como:

$$D_{inhalación} = \frac{C \cdot EF \cdot ED \cdot CR}{PEF \cdot BW \cdot AT} [mg \cdot kg^{-1} \cdot día^{-1}]$$

**Ecuación 10. Dosis debida a inhalación de partículas Ecuación 9. Dosis de ingestión (Ordóñez, et al, 2011).**

Siendo:

CR: Tasa de inhalación. Se estima de 20 m<sup>3</sup>/día.

PEF: Factor de emisión de partículas, en m<sup>3</sup>/kg, estimado en  $1,36 \cdot 10^9$  m<sup>3</sup>/kg.

En el caso del Hg, se debe tener en cuenta la inhalación de vapores, ya que es un elemento volátil a temperatura ambiente. La dosis de exposición por inhalación de vapores es:

$$D_{vapor} = \frac{C \cdot EF \cdot ED \cdot CR}{VF \cdot BW \cdot AT} [mg \cdot kg^{-1} \cdot día^{-1}]$$

**Ecuación 11. Dosis debida a la inhalación de vapores Ecuación 9. Dosis de ingestión (Ordóñez, et al, 2011).**

Siendo VF el factor de volatilización (m<sup>3</sup>/kg), que se estima de 32376,4 m<sup>3</sup>/kg.

## 3. Contacto dérmico

$$D_{contacto\ dérmico} = \frac{C \cdot EF \cdot ED \cdot SA \cdot SL \cdot ABS}{BW \cdot AT} \cdot CF [mg \cdot kg^{-1} \cdot día^{-1}]$$

**Ecuación 12. Dosis debida al contacto dérmico Ecuación 9. Dosis de ingestión (Ordóñez, et al, 2011).**

Siendo:

SA: Área o superficie de la piel susceptible al contacto (cm<sup>2</sup>). Se considera de 5700 cm<sup>2</sup>.

SL: Factor de adherencia a la piel (mg/cm<sup>2</sup>-día). En este estudio será 0,07 mg/cm<sup>2</sup>-día



ABS: Factor de absorción dérmica (adimensional). Para el arsénico se toma 0,03 y para el resto de los elementos 0,001.

### *Cuantificación del riesgo*

Para cuantificar el riesgo se tienen en cuenta las tres vías de exposición. El procedimiento es diferente para elementos cancerígenos y no cancerígenos.

- **Elementos cancerígenos**

Para los elementos cancerígenos, el riesgo se expresa como la probabilidad de desarrollar cáncer a lo largo de la vida y se calcula como:

$$Risk = Dc \cdot SF$$

#### **Ecuación 13. Probabilidad de desarrollar cáncer (U.S. Environmental Protection Agency, 2005).**

Siendo:

Dc: Dosis diaria de exposición crónica ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  de peso corporal·día<sup>-1</sup>).

SF: Factor de pendiente ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  de peso corporal·día<sup>-1</sup>)<sup>-1</sup>.

El factor de pendiente relaciona la dosis con el incremento de la probabilidad de desarrollar cáncer, y es la pendiente de la curva dosis-respuesta construida con datos experimentales para cada elemento cancerígeno. Los datos experimentales normalmente se encuentran en rangos de dosis de una magnitud considerablemente mayor que las que puede experimentar el hombre por exposición a tóxicos ambientales, por lo que es necesario extrapolar los resultados observados hacia la región de dosis cercanas a cero.

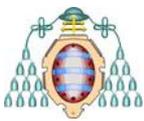
El riesgo asociado a la exposición de un agente cancerígeno se considera inaceptable cuando resulta  $>10^{-5}$  (Ordóñez, *et al*, 2011)

### **Elementos no cancerígenos**

Cuando el contaminante es no cancerígeno, el riesgo se calcula mediante el Índice de Peligro (HI, *Hazard Index*), el cual compara el nivel de exposición al contaminante y la Dosis de Referencia.

$$HI = \frac{D}{RfD}$$

#### **Ecuación 14. Índice de peligro (U.S. Environmental Protection Agency, 2005).**



Siendo:

D= Dosis o nivel de exposición diaria (mg/kg-día).

RfD= Dosis de referencia (mg/kg-día).

El riesgo es inaceptable cuando el Índice de Peligro (HI) es superior a la unidad, y será tanto mayor cuanto mayor sea el Índice. El Índice de Peligro debe calcularse para cada elemento potencialmente peligroso, siendo el riesgo total la suma de cada índice individual. De la misma forma, se debe sumar los diferentes índices para diferentes vías de exposición

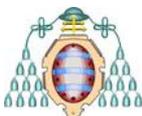
### Resultado de la evaluación de riesgos para un receptor adulto

Para el análisis de riesgos en este escenario se emplean los siguientes parámetros:

PARÁMETROS CONSIDERADOS	
BW (kg)	70
ED (años)	30
EF (días/año)	20
AT sist. (días)	10950
AT canc. (días)	25550
IngR (mg/día)	100
InhR (m <sup>3</sup> /día)	20
PEF (m <sup>3</sup> /kg)	1,36E+09
SA (cm <sup>2</sup> )	5700
SL (mg/cm <sup>2</sup> /día)	0,07
ABS-Arsénico (adimensional)	0,03
ABS-resto (adimensional)	0,001
VF (m <sup>3</sup> /kg)	32376,4

Tabla 21. Parámetros considerados para la evaluación de riesgos en adultos.

A continuación se muestran los resultados de la evaluación de riesgos para un receptor adulto para los nueve elementos considerados, incluyendo tres contaminantes cancerígenos (arsénico, cobalto y níquel). La evaluación se lleva a cabo para la exposición por ingestión e inhalación de partículas, contacto dérmico y, en el caso del mercurio, inhalación de vapores.



Elemento (no cancerígeno)	C (mg/kg)	RfD <sub>ing</sub> (mg/kg/día)	D <sub>ing</sub> (mg/kg/día)	HQ <sub>ing</sub>
As	1399	3,00E-04	1,10E-04	3,65E-01
Ba	3515	2,00E-01	2,75E-04	1,38E-03
Co	4055	3,00E-04	3,17E-04	<b>1,06E+00</b>
Cu	4399	4,00E-02	3,44E-04	8,61E-03
Hg	19,4	3,00E-04	1,52E-06	5,06E-03
Mo	13,8	5,00E-03	1,08E-06	2,16E-04
Ni	3121	2,00E-02	2,44E-04	1,22E-02
Pb	33,3	3,50E-03	2,61E-06	7,45E-04
Sb	44,7	4,00E-04	3,50E-06	8,76E-03
V	100,3	5,04E-03	7,85E-06	1,56E-03
Elemento (cancerígeno)	C (mg/kg)	Sf <sub>ing</sub> (mg/kg/día) <sup>-1</sup>	D <sub>ing</sub> (mg/kg/día)	Risk <sub>ing</sub>
As	1399	1,50E+00	4,69E-05	<b>7,04E-05</b>
Co	4055			
Ni	3121			

Tabla 22. Riesgo asociado a la exposición por ingestión de partículas.

Elemento (no cancerígeno)	C (mg/kg)	RfD <sub>inhal</sub> (mg/kg/día)	D <sub>inhal</sub> (mg/kg/día)	HQ <sub>inhal</sub>
As	1399	4,29E-06	1,61E-08	3,76E-03
Ba	3515	1,43E-04	4,05E-08	2,83E-04
Co	4055	1,71E-06	4,67E-08	2,72E-02
Cu	4399		5,06E-08	1,27E-06
Hg	19,4	8,57E-05	2,23E-10	2,61E-06
Mo	13,8		1,59E-10	3,17E-08
Ni	3121	2,86E-05	3,59E-08	1,26E-03
Pb	33,3		3,84E-10	1,10E-07
Sb	44,7		5,15E-10	1,29E-06
V	100,3	2,00E-06	1,15E-09	5,77E-04
Elemento (cancerígeno)	C (mg/kg)	Sf <sub>inhal</sub> (mg/kg/día) <sup>-1</sup>	D <sub>inhal</sub> (mg/kg/día)	Risk <sub>inhal</sub>
As	1399	1,51E+01	6,90E-09	1,04E-07
Co	4055	3,15E+01	2,00E-08	6,30E-07
Ni	3121	8,40E-01	1,54E-08	1,29E-08

Tabla 23. Riesgo asociado a la exposición por inhalación de partículas.



Elemento (no cancerígeno)	C (mg/kg)	RfD <sub>dermal</sub> (mg/kg/día)	D <sub>dermal</sub> (mg/kg/día)	HQ <sub>dermal</sub>
As	1399	1,23E-04	1,31E-05	1,07E-01
Ba	3515	1,40E-02	1,10E-06	7,84E-05
Co	4055	3,00E-04	1,27E-06	4,22E-03
Cu	4399	1,20E-02	1,37E-06	1,14E-04
Hg	19,4	2,10E-05	6,06E-09	2,89E-04
Mo	13,8	1,90E-03	4,31E-09	2,27E-06
Ni	3121	5,40E-03	9,75E-07	1,81E-04
Pb	33,3	5,25E-04	1,04E-08	1,98E-05
Sb	44,7	8,00E-06	1,40E-08	1,75E-03
V	100,3	9,00E-05	3,13E-08	3,48E-04
Elemento (cancerígeno)	C (mg/kg)	Sf <sub>dermal</sub> (mg/kg/día) <sub>1</sub>	D <sub>dermal</sub> (mg/kg/día)	Risk <sub>dermal</sub>
As	1399	3,66E+00	5,62E-06	2,06E-05
Co	4055			
Ni	3121			

Tabla 24. Riesgo asociado a la exposición por contacto dérmico.

Elemento (no cancerígeno)	C (mg/kg)	D <sub>vapour</sub> (mg/kg/día)	HQ <sub>vapor</sub>
As	1399	9,39E-06	1,09E-01
Ba	3515		
Co	4055		
Cu	4399		
Hg	19,4		
Mo	13,8		
Ni	3121		
Pb	33,3		
Sb	44,7		
V	100,3		
Elemento (cancerígeno)	C (mg/kg)		
As	1399		
Co	4055		
Ni	3121		

Tabla 25. Riesgo asociado a la exposición por inhalación de vapores.

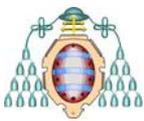


Elemento (no cancerígeno)	C (mg/kg)	HI= $\Sigma$ HQ <sub>i</sub>
As	1399	4,75E-01
Ba	3515	1,74E-03
Co	4055	<b>1,09E+00</b>
Cu	4399	8,72E-03
Hg	19,4	1,15E-01
Mo	13,8	2,18E-04
Ni	3121	1,37E-02
Pb	33,3	7,65E-04
Sb	44,7	1,05E-02
V	100,3	2,48E-03
Elemento (cancerígeno)	C (mg/kg)	RISK
As	1399	<b>9,11E-05</b>
Co	4055	6,30E-07
Ni	3121	1,29E-08

**Tabla 26. Riesgo total.**

En este caso, para una frecuencia de exposición adulta de 20 días al año, existe riesgo no cancerígeno por exposición al Co y riesgo cancerígeno por exposición al As. Para este último, la vía de exposición que resulta en un mayor riesgo es la ingestión de partículas, seguida del contacto dérmico. El riesgo por ingestión de partículas de As existe a partir de sólo 4 días de exposición al año. Además, a partir de 43 días aparecería también riesgo no cancerígeno asociado a este elemento.

Dada la cercanía de la zona muestreada con la población de La Llosa, podría considerarse una exposición de tipo residencial. Para un residente se considera un tiempo de exposición de 350 días al año (se estima que un habitante medio pasa aproximadamente 15 días al año fuera de su lugar de residencia). Con esta frecuencia de exposición, aumenta el riesgo no cancerígeno por la presencia de Co y As, y aparece además riesgo por la exposición al Hg. Asimismo existe riesgo cancerígeno debido al As y al Co.



Elemento (no cancerígeno)	C (mg/kg)	HI= $\Sigma$ HQ <sub>i</sub>
As	1399	8,32E+00
Ba	3515	3,04E-02
Co	4055	1,91E+01
Cu	4399	1,53E-01
Hg	19,4	2,01E+00
Mo	13,8	3,82E-03
Ni	3121	2,39E-01
Pb	33,3	1,34E-02
Sb	44,7	1,84E-01
V	100,3	4,35E-02
Elemento (cancerígeno)	C (mg/kg)	RISK
As	1399	1,59E-03
Co	4055	1,10E-05
Ni	3121	2,26E-07

Tabla 27. Riesgo total para el caso de exposición residencial (adultos).

#### Resultado de la evaluación de riesgos para un receptor infantil

Para evaluar el riesgo de forma completa se debe tener en cuenta el riesgo para los receptores infantiles. En el caso del presente estudio, existe una población muy cercana (100-200 en proyección horizontal, y a cotas menores), por lo que se debe tener en cuenta el riesgo asociado a este tipo de exposición. Casualmente, se ha podido comprobar la presencia, al menos ocasional, de receptores infantiles (más sensibles) en las zonas de las antiguas labores mineras (han sido vistos en las escombreras juguetes olvidados). A continuación, se muestran los parámetros utilizados con una frecuencia de exposición de 20 días/año:

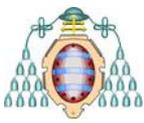


PARÁMETROS CONSIDERADOS	
BW (kg)	15
ED (años)	6
EF (días/año)	20
AT sist. (días)	2190
AT canc. (días)	25550
IngR (mg/día)	200
InhR (m <sup>3</sup> /día)	20
PEF (m <sup>3</sup> /kg)	1,36E+09
SA (cm <sup>2</sup> )	5700
SL (mg/cm <sup>2</sup> /día)	0,07
ABS-Arsénico (adimensional)	0,03
ABS-resto (adimensional)	0,001
VF (m <sup>3</sup> /kg)	32376,4

Tabla 28. Parámetros considerados para la evaluación de riesgos en niños.

Elemento (no cancerígeno)	C (mg/kg)	RfD <sub>ing</sub> (mg/kg/día)	D <sub>ing</sub> (mg/kg/día)	HQ <sub>ing</sub>
As	1399	3,00E-04	1,02E-03	3,41E+00
Ba	3515	2,00E-01	2,57E-03	1,28E-02
Co	4055	3,00E-04	2,96E-03	9,88E+00
Cu	4399	4,00E-02	3,21E-03	8,03E-02
Hg	19,4	3,00E-04	1,42E-05	4,73E-02
Mo	13,8	5,00E-03	1,01E-05	2,01E-03
Ni	3121	2,00E-02	2,28E-03	1,14E-01
Pb	33,3	3,50E-03	2,43E-05	6,96E-03
Sb	44,7	4,00E-04	3,27E-05	8,17E-02
V	100,3	5,04E-03	7,33E-05	1,45E-02
Elemento (cancerígeno)	C (mg/kg)	Sf <sub>ing</sub> (mg/kg/día) <sup>-1</sup>	D <sub>ing</sub> (mg/kg/día)	Risk <sub>ing</sub>
As	1399	1,50E+00	8,76E-05	1,31E-04
Co	4055			
Ni	3121			

Tabla 29. Riesgo asociado a la ingestión de partículas (niños).



Elemento (no cancerígeno)	C (mg/kg)	RfD <sub>inhal</sub> (mg/kg/día)	D <sub>inhal</sub> (mg/kg/día)	HQ <sub>inhal</sub>
As	1399	4,29E-06	7,52E-08	1,75E-02
Ba	3515	1,43E-04	1,89E-07	1,32E-03
Co	4055	1,71E-06	2,18E-07	1,27E-01
Cu	4399		2,36E-07	5,91E-06
Hg	19,4	8,57E-05	1,04E-09	1,22E-05
Mo	13,8		7,41E-10	1,48E-07
Ni	3121	2,86E-05	1,68E-07	5,87E-03
Pb	33,3		1,79E-09	5,11E-07
Sb	44,7		2,40E-09	6,01E-06
V	100,3	2,00E-06	5,39E-09	2,69E-03
Elemento (cancerígeno)	C (mg/kg)	Sf <sub>inhal</sub> (mg/kg/día) <sup>-1</sup>	D <sub>inhal</sub> (mg/kg/día)	Risk <sub>inhal</sub>
As	1399	1,51E+01	6,44E-09	9,73E-08
Co	4055	3,15E+01	1,87E-08	5,88E-07
Ni	3121	8,40E-01	1,44E-08	1,21E-08

Tabla 30. Riesgo asociado a la inhalación de partículas (niños).

Elemento (no cancerígeno)	C (mg/kg)	RfD <sub>dermal</sub> (mg/kg/día)	D <sub>dermal</sub> (mg/kg/día)	HQ <sub>dermal</sub>
As	1399	1,23E-04	6,12E-05	4,97E-01
Ba	3515	1,40E-02	5,12E-06	3,66E-04
Co	4055	3,00E-04	5,91E-06	1,97E-02
Cu	4399	1,20E-02	6,41E-06	5,34E-04
Hg	19,4	2,10E-05	2,83E-08	1,35E-03
Mo	13,8	1,90E-03	2,01E-08	1,06E-05
Ni	3121	5,40E-03	4,55E-06	8,42E-04
Pb	33,3	5,25E-04	4,86E-08	9,25E-05
Sb	44,7	8,00E-06	6,52E-08	8,15E-03
V	100,3	9,00E-05	1,46E-07	1,62E-03
Elemento (cancerígeno)	C (mg/kg)	Sf <sub>dermal</sub> (mg/kg/día) <sup>-1</sup>	D <sub>dermal</sub> (mg/kg/día)	Risk <sub>dermal</sub>
As	1399	3,66E+00	5,24E-06	1,92E-05
Co	4055			
Ni	3121			

Tabla 31. Riesgo asociado al contacto dérmico (niños).



Elemento (no cancerígeno)	C (mg/kg)	$D_{\text{vapor}}$ (mg/kg/día)	HQ <sub>vapor</sub>
As	1399	4,38E-05	5,11E-01
Ba	3515		
Co	4055		
Cu	4399		
Hg	19,4		
Mo	13,8		
Ni	3121		
Pb	33,3		
Sb	44,7		
V	100,3		
Elemento (cancerígeno)	C (mg/kg)		
As	1399		
Co	4055		
Ni	3121		

Tabla 32. Riesgo asociado a la inhalación de vapores (niños).

Elemento (no cancerígeno)	C (mg/kg)	HI= $\Sigma$ HQ <sub>i</sub>
As	1399	3,92E+00
Ba	3515	1,45E-02
Co	4055	1,00E+01
Cu	4399	8,09E-02
Hg	19,4	5,60E-01
Mo	13,8	2,03E-03
Ni	3121	1,21E-01
Pb	33,3	7,05E-03
Sb	44,7	8,99E-02
V	100,3	1,89E-02
Elemento (cancerígeno)	C (mg/kg)	RISK
As	1399	1,51E-04
Co	4055	5,88E-07
Ni	3121	1,21E-08

Tabla 33. Riesgo total (niños).



En el caso de un receptor infantil, existe riesgo no cancerígeno por exposición al As y al Co, así como riesgo cancerígeno en relación al primero. Estos dos últimos tipos de riesgo aparecen incluso con muy bajas frecuencias de exposición: el riesgo comienza en 2 días al año. Para 36 días existe también riesgo por la presencia de mercurio. Los valores de riesgo para los niños son mayores, debido a que tienen un menor peso (son más vulnerables a los contaminantes) y también a que se considera una dosis de ingestión de suelo mayor.

Como en el caso de los adultos, se muestra a continuación el riesgo existente en caso de considerar una frecuencia de exposición de 350 días al año (frecuencia para residentes):

Elemento (no cancerígeno)	C (mg/kg)	HI= $\Sigma$ HQ <sub>i</sub>
As	1399	6,86E+01
Ba	3515	2,54E-01
Co	4055	1,75E+02
Cu	4399	1,42E+00
Hg	19,4	9,79E+00
Mo	13,8	3,54E-02
Ni	3121	2,11E+00
Pb	33,3	1,23E-01
Sb	44,7	1,57E+00
V	100,3	3,30E-01
Elemento (cancerígeno)	C (mg/kg)	RISK
As	1399	2,64E-03
Co	4055	1,03E-05
Ni	3121	2,11E-07

**Tabla 34. Riesgo total para el caso de exposición residencial (niños).**

En este último escenario la situación de riesgo es inaceptable, dado que se alcanza, de forma individual, para 6 de los 10 elementos considerados potencialmente no cancerígenos y en dos de los tres contaminantes considerados cancerígenos. Sin embargo, el contacto diario de niños con el suelo contaminado es muy poco probable.



## 5. CONCLUSIONES GENERALES Y RECOMENDACIONES

Teniendo en cuenta todos los datos hasta este punto considerados, se pueden establecer, a modo de conclusiones generales del trabajo, las siguientes consideraciones:

1. En el NW de la localidad de Carreña de Cabrales, y a la altura de las últimas casas, existen en estado de abandono una serie de labores mineras con sus correspondientes escombreras de estériles que configuran los restos de la antigua mina de Cu-Co-Ni conocida como "La Sierre" o "Ninón". No hay evidencias de que se haya desarrollado in situ actividad metalúrgica.
2. Desde el punto de vista geológico, la mineralización metálica es de tipo hidrotermal (posiblemente de baja temperatura) y encaja en las calizas blancas de la Fm Picos de Europa muy próxima al contacto en virtud del cual y desde el N, la Fm Barrios cabalga sobre la serie carbonífera. Mineralógicamente, y en muestra de mano es posible distinguir la presencia de cobres grises, calcopirita, pirolusita, eritrina y sales supergénicas de Cu-Co (malaquita y otras).
3. Mediante microscopía óptica de polarización se observa en la mineralización un estado hipogénico con minerales de Cu (cobres grises y calcopirita), Fe (pirita) y Ni (probablemente skutterudita). Existe abundante alteración supergénica que deriva en nuevas fases de neoformación, entre las que se han podido distinguir covellita, posible calcosina/digenita, Cu nativo y varios sulfatos de llamativos colores.
4. El empleo de la DRX ha permitido identificar las eflorescencias azuladas tan comunes en las paredes de las galerías como yeso.
5. El estudio de muestras de la mineralización mediante SEM ha permitido identificar el cobre gris como un término intermedio de la serie de solución sólida total tetraedrita-tennantita con un 8% de As y un 20% de Sb. Esta técnica también ha mostrado que la calcopirita es composicionalmente bastante pura (no presenta contenidos de ningún elemento en el rango de elemento menor) y que los principales contribuyentes al Co y al Ni son arsenatos complejos de estos metales.
6. Se ha muestreado el suelo del entorno de las labores mineras objeto de estudio, y las muestras recogidas se han analizado para determinar su contenido en elementos potencialmente tóxicos mediante FRX. Existen en el suelo, en rango de elemento mayor, los siguientes: Fe-Ca-K, con valores promedio de 2,27%, 1,70% y 1,03% (en peso seco). Como elementos menores encontramos la serie Co-Mn-Ba-Cu-Ni-Ti, todos ellos con valores medios en torno al 0,2%. Los elementos traza con valores significativos en el suelo son este caso el S y el As (con contenidos promedio de 636 y 601 mg/kg, respectivamente).
7. El agrupamiento por elementos en la totalidad de las muestras, separa dos grupos de forma manifiesta. Estos grupos se corresponden bien con el origen de los elementos: el primer grupo, que estaría constituido por Co-Ni-As-Ba-Cu y Ca está relacionado con la



- dispersión de estos elementos a partir de la mineralización y su posterior modificación antrópica (labores abandonadas y materiales de las escombreras). Por su parte, la asociación Ti-Zr-Fe-Mn-K-Rb-V tiene un origen natural. Es probable que la pareja Fe-Mn cuente con contribución de ambos orígenes, por lo que la podría considerar mixto.
8. El análisis de riesgos en un escenario de uso del suelo catalogado como “otros usos” (el menos restrictivo, ver RD 9/2005) y considerando un receptor adulto y una frecuencia de exposición de 20 días/año presenta una situación de riesgo tanto por agentes no cancerígenos (Co) como por agentes cancerígenos (As). Fundamentalmente, en este último caso el riesgo se debe a la incorporación al organismo de As mediante ingestión y dicho riesgo persiste incluso en frecuencias de exposición muy bajas (4 días/año). Si se considera una frecuencia de exposición residencial (350 días/año), lógicamente la situación se agrava, existiendo riesgo no cancerígeno por la presencia de Co, As y Hg y cancerígeno por los efectos de Co y As.
  9. Si en lugar de un receptor adulto se considera un receptor infantil (se ha observado presencia de juguetes en las inmediaciones de una escombrera), para 20 días de exposición existe riesgo no cancerígeno por As y Co y cancerígeno por As, que se mantiene hasta frecuencias de exposición ínfimas (2 días/año). Si se consideran 36 días/año de exposición, también existe riesgo no cancerígeno por exposición al Hg. Para este tipo de receptor y considerando una exposición residencial tendremos el más desfavorable de los casos, con riesgo no cancerígeno por 6 elementos distintos (de los 10 considerados en este trabajo, ver apartado 4.4) y con riesgo cancerígeno por la presencia de As y Co.
  10. La existencia de este emplazamiento en su estado actual y su proximidad a zonas habitadas hace que se genere una situación manifiesta de riesgo para la salud de los residentes, por lo que la recuperación ambiental de esta zona debería considerarse de forma prioritaria por la administración competente.



## 6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Adrados, L. (Coord.), 2010. Guía Geológica del Parque Nacional de los Picos de Europa. Adrados Eds.: 337 pp.
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), 2004. Toxicological profile for Copper. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service.
- Almorox Alonso, J., 2006. Métodos de estimación de las evapotranspiraciones ETP y ETR. [Consulta: 20 de mayo de 2017]. Disponible en: <http://ocw.upm.es/ingenieria-agroforestal/climatologia-aplicada-a-la-ingenieria-y-medioambiente/contenidos/evapotranspiraciones/metodosevapotranspiraciones.pdf>
- Flórez, S., 1998. Tipología de las mineralizaciones de Cu-Co-Ni de Carreña de Cabrales (Asturias): Proyecto fin de carrera inédito, ETS de Ingenieros de Minas de Oviedo, Universidad de Oviedo, 151 p. y Anexos.
- Galán Huertos, E. y Romero Baena, A., 2008. Contaminación de suelos por metales pesados. Problemática post-minera derivada de la explotación de sulfuros polimetálicos. Macla, 10: 48-60.
- Gobierno del Principado de Asturias, 2014. Boletín Oficial del Principado de Asturias núm. 91 de 21-IV-2014.
- Gutiérrez Claverol, M. y Luque Cabal, C., 2000. La minería en los Picos de Europa. Ed. Noega, capítulo 7 (Minería en la periferia de los Picos de Europa): pp. 254-255.
- IGME, 1975. Mapa Metalogénico de España. Mieres, Ministerio de Industria y Energía.
- IGME, 1980. Calidad de las Aguas Subterráneas en la Cuenca Norte (Asturias), Ministerio de Industria y Energía, pp. 54.
- IGME, 1984. Mapa Geológico de España (MAGNA). Carreña-Cabrales, Ministerio de Industria y Energía.
- IGME, 1984. Estudio Hidrogeológico de la Cuenca Norte de España, Ministerio de Industria y Energía.
- IGME, 1988. La caracterización de las mineralizaciones metálicas del Paleozoico del extremo Nororiental de la zona Cantábrica. Zona de Cabrales-Puente Viesgo. Memoria inédita. Secretaría de la energía y recursos minerales, Ministerio de Industria y Energía: 138 pp.



- IGME, 2010. Encomienda de Gestión para la Realización de Trabajos Científico-Técnicos de Apoyo a la Sostenibilidad y Protección de las Aguas Subterráneas, Ministerio de Industria y Energía.
  
- Marquínez, J., 1989. Mapa geológico de la región del Cuera y los Picos de Europa. Trabajos de Geología, Univ. Oviedo, 10: 295-315.
  
- Marquínez, J. y Adrados, L., 2007. La geología y el relieve de los Picos de Europa. *Naturalia Cantabricae*, 1: 3-19.
  
- Martínez García, E. y Villa, E., 1998. El desarrollo estratigráfico en las unidades alóctonas del sector de Gamonedo-Cabrales (Picos de Europa, Asturias, NW de España). *Geogaceta*, 24:219-222.
  
- Ministerio de Educación y Ciencia, 2007. Guía Técnica de aplicación del RD 9/2005, de 14 de enero, por el que se establece la relación de actividades potencialmente contaminantes del suelo y los criterios y estándares para la declaración de suelos contaminados. Disponible en: [http://www.mapama.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/suelos-contaminados/guia\\_tecnica\\_contaminantes\\_suelo\\_declaracion\\_suelos\\_tcm7-3204.pdf](http://www.mapama.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/suelos-contaminados/guia_tecnica_contaminantes_suelo_declaracion_suelos_tcm7-3204.pdf)
  
- Nordberg, G., 2001. Enciclopedia de Salud y Seguridad en el Trabajo. Capítulo 63. Metales: Propiedades Químicas y Toxicidad. Disponible en: <http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/TextosOnline/EnciclopediaOIT/tomo2/63.pdf>
  
- OMS, 2006. Cobalt and Inorganic Cobalt Compounds. Disponible en: <http://www.who.int/ipcs/publications/cicad/cicad69%20.pdf>
  
- OMS, 2016. Arsénico. Disponible en: <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs372/es/>
  
- OMS, 2017. El mercurio y la salud. Disponible en: <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs361/es/>
  
- Ordóñez, A., Álvarez, R., Charlesworth, S., De Miguel, E. y J. Loredó, 2009. Environmental Impact and Risk Assessment of Soils Affected by Metal Mining. Ed. Justin A. Daniels. s.l.: Nova Science Publishers, Inc., 2009. ISBN: 978-1-61728-163-1. Pp. 1-2
  
- Ordóñez, A., Álvarez, R., Charlesworth, S., De Miguel, E. y J. Loredó, 2011. Risk assessment of soils contaminated by mercury mining, Northern Spain. *Journal of Environmental Monitoring*. Disponible en: <http://pubs.rsc.org/en/Content/ArticleLanding/2011/EM/C0EM00132E#!divAbstract>



• Pendás, F. y Loredo, J., 2010. Recursos hídricos en Asturias. Análisis, reflexiones y alternativas. Fundación INFIDE: 224 pp.

• Raith, M.M., Raase, P. y Reinhardt, J., 2012. Guide to thin section microscopy. 2ª Ed. Disponible en

[www.minsocam.org/msa/openaccess\\_publications/Thin\\_Sctn\\_Mcrscopy\\_2\\_rdc\\_d\\_eng.pdf](http://www.minsocam.org/msa/openaccess_publications/Thin_Sctn_Mcrscopy_2_rdc_d_eng.pdf) (Junio de 2017).

• Repetto, M., 1995. Toxicología Avanzada. M- 8930-1995, ISBN: 84-7978-201-3.

• U.S. Environmental Protection Agency, 2005. Guidelines for Carcinogen Risk Assessment. Risk Assessment Forum, Washington DC. Disponible en: [https://www.epa.gov/sites/production/files/2013-09/documents/cancer\\_guidelines\\_final\\_3-25-05.pdf](https://www.epa.gov/sites/production/files/2013-09/documents/cancer_guidelines_final_3-25-05.pdf)

## REFERENCIAS WEB

- <http://matematicas.unex.es/~jmf/Archivos/Manual%20de%20Estad%C3%ADstica%20Multivariante.pdf>
- <https://es.climate-data.org/location/361203/>
- <http://www.ub.edu/stat/personal/cuadras/metodos.pdf>
- <https://dayinlab.com/2015/03/22/burj-khalifa-el-nanohilo/>
- <https://es.slideshare.net/mtroavidmaciasferrer/difraccin-de-rayos-x>
- <https://www.microscopyu.com/techniques/polarized-light/polarized-light-microscopy>
- <http://ciberconta.unizar.es/leccion/anamul/inicio.html>
- <https://www.britannica.com/science/Bragg-law>
- <https://www.uv.es/ceaces/multivari/cluster/CLUSTER2.htm>
- <http://www.upv.es/entidades/SME/info/753120normalc.html>
- <http://www2.uned.es/cristamine/mineral/metodos/sem.htm>
- <http://www2.uned.es/cristamine/mineral/metodos/xrfs.htm>



- 
- [https://www.upct.es/~minaees/difraccion\\_rayosx.pdf](https://www.upct.es/~minaees/difraccion_rayosx.pdf)