

# Caracterización geoquímica de la balsa de lodos de la mina de San Quintín, Ciudad Real

## Geochemistry characterization of the San Quintín mine pond, Ciudad Real

Tomás Martín Crespo<sup>(1)</sup>, David Gómez Ortiz<sup>(1)</sup>, José María Esbrí<sup>(2)</sup>, Cynthia Isabel Monescillo<sup>(1)</sup> y Eva María García-Noguero<sup>(2)</sup>

<sup>(1)</sup> Área de Geología, Departamento de Biología y Geología, ESCET, Universidad Rey Juan Carlos, C/Tulipán s/n, 28933 Móstoles (Madrid). tomas.martin@urjc.es; david.gomez@urjc.es; cynthia\_isabel@hotmail.com

<sup>(2)</sup> Departamento Ingeniería Geológica y Minera, E.U. Politécnica de Almadén, Universidad de Castilla-La Mancha, Pl. Manuel Meca 1, 13400 Almadén (Ciudad Real). JoseMaria.Esbrí@uclm.es; eva.garcia@uclm.es

### ABSTRACT

The geochemical characterization of the San Quintín mine pond is the aim of this study. This kind of waste deposits represents large accumulations of reactive minerals and subsequently, emission sources of heavy metals and formation of acid drainage. Samples from three boreholes have been analyzed in order to obtain a series of relevant parameters, such as the mineralogical and chemical composition, its distribution and variation in depth. Heavy metals content are significant in studied samples, but acid mine drainage has not been detected affecting the San Quintín mine pond.

**Key words:** Mine ponds, geochemistry, San Quintín, Ciudad Real

Geogaceta, 46 (2009), 143-146  
ISSN: 0213683X

### Introducción

Las balsas mineras constituyen lugares de acumulación de los materiales derivados de los procesos de metalurgia extractiva de las menas metálicas. Así, una balsa de lodos abandonada está constituida por materiales de granulometría fina-media que contienen, entre otras especies minerales, sulfuros de escaso interés económico que fueron en su día rechazados en la planta de flotación, además de una pequeña proporción de partículas de la mena metálica que no llegaron a ser aprovechadas a causa de una tecnología extractiva deficiente o mal desarrollada. Por ello, constituyen un problema ambiental, al representar una acumulación y subsiguiente fuente de emisión de metales pesados y formación de drenaje ácido por oxidación de los sulfuros.

En este trabajo se presentan los resultados preliminares de la caracterización mineralógica y geoquímica de los lodos que rellenan una balsa del grupo minero de San Quintín, situado al norte de Puertollano, en la provincia de Ciudad Real (Fig. 1). Además, por este complejo minero pasa el Tramo 4 de la llamada Ruta de Don Quijote. Se trata de una serie de itinerarios turísticos que el gobierno regional trazó en el año 2005 con motivo del IV Centenario de la publicación de la

primera parte de "El ingenioso hidalgo Don Quijote de La Mancha". Esta ruta conforma el corredor verde, sostenible y ecoturístico más largo de Europa, y aspira a ser catalogada Patrimonio de la Humanidad por sus valores culturales y medioambientales. En marzo de 2007 fue declarada Itinerario Cultural del Consejo de Europa. Este hecho convierte a este grupo minero en una zona turística transitada, por lo que su caracterización resulta imprescindible para determinar su potencial peligrosidad.

Los objetivos concretos de este trabajo son: determinar la composición mineralógica y geoquímica de los lodos y

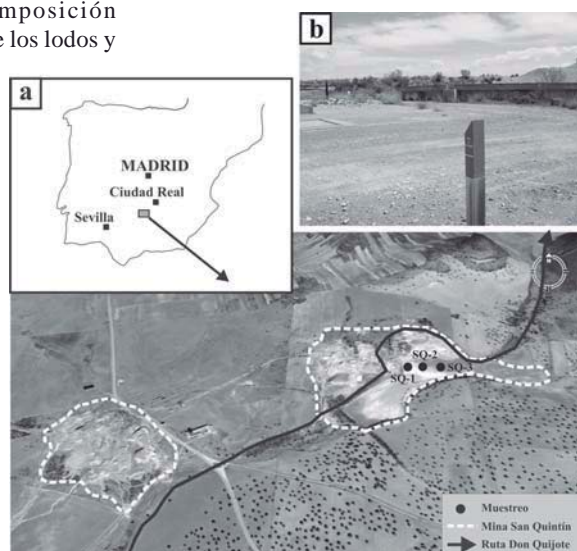
sus posibles variaciones composicionales, determinar la presencia y contenido en elementos metálicos potencialmente tóxicos así como posibles fenómenos de movilización de éstos, y determinar si se están produciendo aguas ácidas.

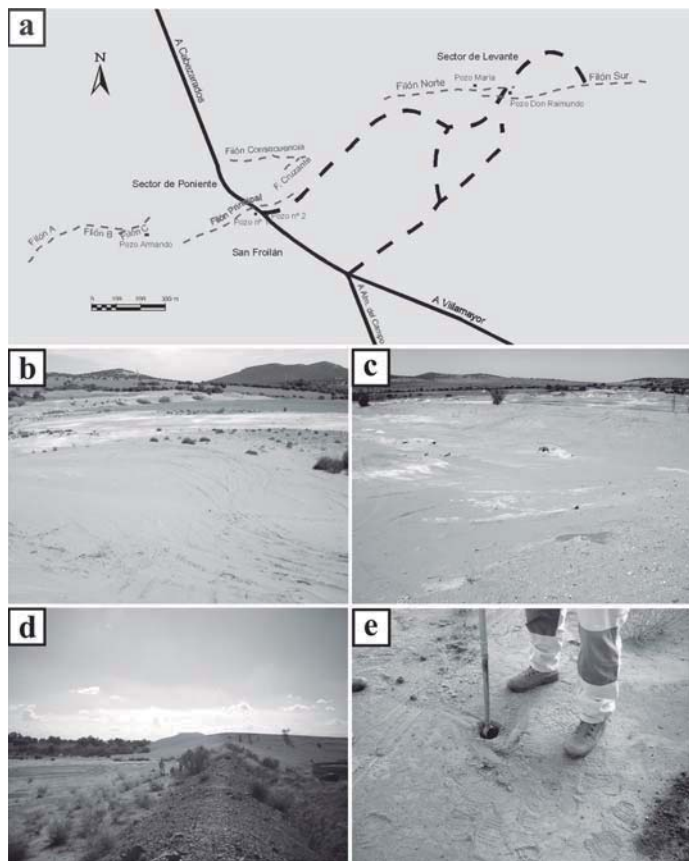
### Zona de estudio

El grupo minero de San Quintín se encuentra ubicado en el término municipal de Villamayor de Calatrava, al norte de Puertollano, en la provincia de Ciudad Real. Forma parte del conjunto metalífero

Fig. 1.- a) Localización e imagen de satélite de la mina de San Quintín con los sondeos de muestreo; b) Hito de la ruta de Don Quijote con la celda de flotación de la mina al fondo.

Fig. 1.- a) Location and satellite image showing the San Quintín mine with the three sampling points; b) Ruta de Don Quijote with the flotation cell at back.





**Fig. 2.- a) Esquema de las labores mineras de la mina de San Quintín; b) Imagen de la balsa de lodos objeto de este estudio; c) Imagen de la balsa con material más arenoso; d) Imagen del dique de la balsa de lodos; e) Imagen de la recogida de muestras en el sondeo SQ-1.**

*Fig. 2.- a) Schematic map showing the mining works of the San Quintín mine; b) Photograph of the mine pond studied in this work; c) Photograph of the coarse-grained pond; d) Photograph of the dike; e) Photograph of the SQ-1 sampling.*

de Sierra Morena, compuesto por 25 concesiones. San Quintín lo conforma un campo filoniano complejo, formado por un sistema de filones encajados en materiales Silúricos. El complejo está dividido en dos zonas mineras denominadas San Quintín Oeste y San Quintín Este (Fig. 2A). Las tres minas explotadas más conocidas son San Froilán, Don Raimundo y San Matías, con un desarrollo total de labores de 2.500 m de longitud y de hasta 700 m de profundidad.

El primer registro de su explotación data del año 1559, aunque su uso intensivo no comenzaría hasta 1606. En el año 1887 fue integrada dentro de la Sociedad Minera y Metalúrgica de Peñarroya (SMMP) que explotó el yacimiento hasta que cerró la mina en 1934. No obstante, hasta 1988 se continuó haciendo uso del lavadero de flotación diferencial que se instaló en 1973 junto a las escombreras de la mina (Palero *et al.*, 1992). Se explotaron fundamentalmente galena y esfalerita, aunque se trata de una mineralización hidrotermal compleja en la que Palero (1991) diferencia cinco fases mineralizadoras que dieron lugar a un cortejo de minerales metálicos tales como galena, esfalerita, pirita, marcasita, calcopirita, pirrotina, siderita, bournonita, boulangerita y ankerita, además de cuarzo, barita y calcita. Es esperable encontrar cantidades

reseñables de Cu, Fe, Pb y Zn en los lodos residuales de los procesos metalúrgicos. Además de numerosas instalaciones mineras en ruinas, en la zona se reconocen varias escombreras, y dos grandes balsas de estériles (Fig 2B, C, D). Una de ellas recogió los lodos procedentes de este relavado final de 3 millones de toneladas de material de las escombreras. En los años 80 y coincidiendo con el final de la vida del lavadero, se realizó un incipiente Estudio de Impacto Ambiental.

### Metodología

Las muestras de lodos se obtuvieron mediante un tomamuestras de suelos inalterados Eijelkamp, modelo Ringkit (Fig. 2E). Se realizaron tres sondeos manuales, a diferentes distancias del dique de contención de la balsa, con el fin de conseguir muestras representativas y estudiar posibles variaciones composicionales con la distancia al punto de vertido de los lodos. Se planteó una recogida secuencial en la vertical con un espaciado constante de 25 cm, evitando la caída de material de las paredes de la perforación. La profundidad de muestreo fue de 2 metros en los sondeos SQ-2 y SQ-3, en los que se recogieron 9 muestras en cada uno de ellos. En el sondeo SQ-1, se alcanzó una profundidad de sondeo de 1 metro debido a la presencia

de fragmentos de roca debido a la cercanía al dique. Este hecho permitió la recogida únicamente de 5 muestras espaciadas 25 cm. Las técnicas mineralógicas y geoquímicas aplicadas en el presente estudio son las usuales en este tipo de materiales. Para la caracterización mineral de los lodos se han realizado análisis de Difracción de RX (DRX) en el Centro de Apoyo Tecnológico (CAT) de la Universidad Rey Juan Carlos. Para la composición química de los lodos se han empleado varias técnicas. Los elementos mayores se han analizado mediante Fluorescencia de RX por dispersión de longitud de onda (excepto el Na, por Absorción Atómica) en los laboratorios del IGME (Madrid), y los elementos menores y traza se han analizado por Fluorescencia de RX (FRX) por dispersión de energías en los laboratorios de la Escuela Universitaria Politécnica de Almadén (Ciudad Real).

### Resultados

Respecto a la composición mineralógica, se ha realizado una estimación semicuantitativa además de la identificación de fases minerales. Los lodos están compuestos por cuarzo, minerales de la arcilla, feldespato y yeso como minerales principales. Todos estos minerales aparecen en los tres sondeos realizados. En el sondeo SQ-2 también se ha identificado dolomita por DRX. Los minerales de la arcilla mayoritarios son illita y caolinita, mientras que las esmectitas aparecen en menor proporción. Del análisis semicuantitativo se puede decir que el cuarzo y los minerales de la arcilla suman el 80-90% del total de minerales, normalmente al 50%, aunque en las muestras superficiales (hasta 0,50 cm), el cuarzo predomina sobre los minerales de la arcilla. Las esmectitas se presentan en porcentajes de 5-15% en peso. El yeso aparece en porcentajes de hasta un 10% en peso, y ha sido reconocido en las muestras del primer metro y medio de profundidad. Los feldespatos aparecen en menor proporción (5-7% en peso). Un rasgo característico de estas muestras es la ausencia de minerales metálicos de la explotación tales como galena, esfalerita, pirita o calcopirita en los difractogramas.

Se han analizado tanto la composición química de elementos mayores, menores y algunos traza. Respecto a los elementos mayores, los lodos están compuestos mayoritariamente por SiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, con porcentajes que suman entre 73-84% en peso. La suma de álcalis (Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O) supone entre 3,5 y 4,5% en

peso, y el CaO entre 1-2% en peso. El Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> está presente en cantidades que oscilan entre 4 y 7% en peso. Los valores de Pérdida por Calcinación (PPC) medidos se sitúan entre 3,5-8,5% en peso, lo que implica cantidades importantes de fases hidratadas, o agua en su defecto, y/o materia orgánica. La cantidad de materia orgánica en este tipo de materiales se puede considerar despreciable. Además, los valores más altos de PPC se han obtenido en las muestras en las que se obtienen mayores % de yeso, es decir, las del primer metro y medio. La suma total de elementos + PPC en todas las muestras siempre es inferior al 100%, arrojando un déficit de 3-5% en peso.

La tabla I recoge el contenido en los principales elementos menores y traza medidos: Ag, As, Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Sb y Zn. Todos ellos, excepto As y Cd, están presentes en cantidades significativas, siendo Pb y Zn los elementos que presentan mayores concentraciones. El contenido en Pb de la mayoría de las muestras se sitúa entre 1-2%, con 2 muestras en torno al 2,4% en peso, mientras que el Zn muestra valores entre 0,1-1,4%, con valores extremos de hasta 3% en peso. Los siguientes elementos en orden de contenido son Cu y Sb, con valores que no superan el 0,12% en peso. Los contenidos en Ag, Co y Ni no superan las 350, 643 y 321 ppm respectivamente. Por último, la mayoría de las muestras presentan contenidos en As <12 ppm y en Cd <10 ppm.

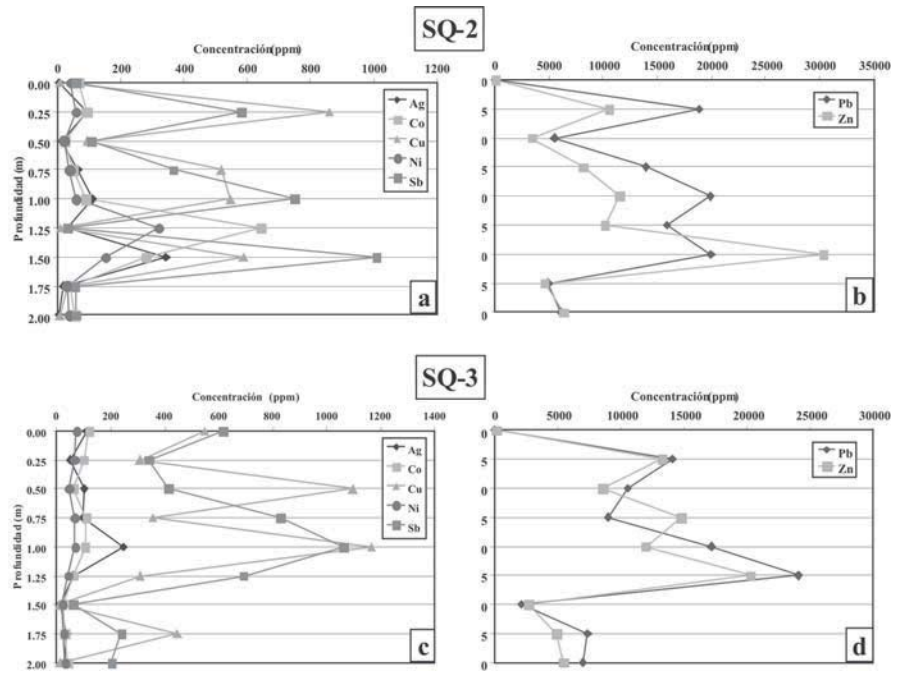


Fig. 3.- a) Distribución en profundidad de Ag, Co, Cu, Ni y Sb en las muestras del sondeo SQ-2; b) distribución en profundidad de Pb y Zn en las muestras del sondeo SQ-2; c) distribución en profundidad de Ag, Co, Cu, Ni y Sb en las muestras del sondeo SQ-3; b) distribución en profundidad de Pb y Zn en las muestras del sondeo SQ-3.

Fig. 3.- a) Distribution-with-depth profiles for Ag, Co, Cu, Ni and Sb from the SQ-2 sampling; b) distribution-with-deph profiles for Pb and Zn from the SQ-2 sampling; c) distribution-with-depth profiles for Ag, Co, Cu, Ni and Sb from the SQ-3 sampling; d) distribution-with-deph profiles for Pb and Zn from the SQ-3 sampling.

Estos rangos de concentración definidos son comunes a los tres sondeos. Pero, si nos fijamos en los valores elementales en profundidad, parece apreciarse una pauta de concentración definida por dos

niveles: los mayores contenidos se presentan en las muestras 2 a 7, es decir, entre 0,25 y 1,5 m de profundidad, mientras que las muestras 8 y 9, entre 1,75 y 2,0 m, presentan los menores contenidos (Fig.

MUESTRAS			COMPOSICION QUIMICA								
Sondeo	Nº	Prof. (m)	Ag	As	Cd	Co	Cu	Ni	Pb	Sb	Zn
SQ-1	1	0	64	<10	<8	52	619	38	14310	417	8707
	2	0,25	48	<10	<6	61	262	41	13908	291	6561
	3	0,50	50	<10	<6	76	377	49	23112	533	8388
	4	0,75	22	<10	<6	33	129	26	8690	155	4137
	5	1,00	13	<10	5	27	8	22	2703	<60	2083
SQ-2	1	0	7	136	<6	66	8	43	<2	<60	35
	2	0,25	96	<12	<6	92	861	59	18847	581	10525
	3	0,50	15	<11	7	23	96	22	5486	109	3390
	4	0,75	65	<11	<6	51	518	39	13975	367	8159
	5	1,00	110	<12	<6	91	548	59	19904	748	11519
	6	1,25	32	<12	<6	643	<10	321	15907	32	10155
	7	1,50	344	<11	<6	281	589	151	19966	1009	30344
	8	1,75	20	<12	<6	43	31	31	4950	57	4580
	9	2,00	5	75	<6	53	8	37	6051	<60	6325
SQ-3	1	0	109	94	<10	119	548	72	<2	616	71
	2	0,25	50	181	<8	99	306	64	14030	338	13240
	3	0,50	101	<12	<8	60	1095	43	10547	413	8515
	4	0,75	96	<12	<8	108	355	64	9002	827	14781
	5	1,00	247	<12	<8	105	1164	67	17145	1059	11938
	6	1,25	61	<12	<8	60	309	41	24040	690	20248
	7	1,50	11	<12	6	22	10	20	2068	<60	2638
	8	1,75	36	<12	5	30	446	26	7353	238	4890
	9	2,00	29	<12	<8	39	11	31	6994	202	5397

Tabla I.- Contenido en elementos metálicos y/o potencialmente peligrosos de las distintas muestras recogidas en la balsa de lodos de la mina de San Quintín (valores en ppm).

Table I.- Metallic and potentially hazardous elements content from the different sampling of San Quintín mine pond.

SQ-2	Ag	Co	Cu	Fe	Ni	Pb	Sb	Zn
Ag	1.00							
Co	0.22	1.00						
Cu	0.62	-0.13	1.00					
Fe	1.00	0.26	0.59	1.00				
Ni	0.24	1.00	-0.10	0.27	1.00			
Pb	0.99	0.24	0.56	0.99	0.26	1.00		
Sb	0.90	0.01	0.84	0.88	0.03	0.84	1.00	
Zn	1.00	0.27	0.58	1.00	0.29	1.00	0.86	1.00

SQ-3	Ag	Co	Cu	Fe	Ni	Pb	Sb	Zn
Ag	1.00							
Co	0.65	1.00						
Cu	0.83	0.42	1.00					
Fe	0.99	0.64	0.87	1.00				
Ni	0.67	1.00	0.46	0.66	1.00			
Pb	0.98	0.55	0.82	0.95	0.59	1.00		
Sb	0.86	0.75	0.60	0.88	0.75	0.76	1.00	
Zn	0.96	0.65	0.92	0.98	0.68	0.94	0.80	1.00

Tabla II.- Matrices de correlación de los sondeos de muestreo SQ-2 y SQ-3.

Table II.- Correlation matrix between elements of the SQ-2 and SQ-3 sampling points.

3). La muestra 1 (superficie) presenta valores despreciables. Esta pauta es común en los sondeos SQ-2 y SQ-3 (hasta 2 metros de profundidad). Ahora bien, las mayores concentraciones de todos los elementos están a 1,25 metros en el sondeo SQ-3, y a 1,5 metros en el sondeo SQ-2.

### Discusión

La composición mineralógica determinada es muy similar a la publicada por Rodríguez *et al.* (2009) sobre muestras superficiales de balsas, escombreras y suelos agrícolas perimetrales a estos depósitos en San Quintín. Estos autores tampoco identificaron minerales metálicos de la explotación mediante DRX, debido al límite de detección de la técnica, en torno al 5% en peso de mineral. Los últimos trabajos de relavado de escombreras consiguieron reducir enormemente la presencia de estos minerales en las mismas por debajo de este límite del 5%, lo que no deja de ser una cantidad muy importante de metales y elementos potencialmente tóxicos. La presencia de yeso en el primer metro y medio de profundidad estaría relacionada con la existencia de agua en estos niveles. Se han reconocido zonas superficiales de la balsa, con costras salinas de color blanquecino, que se encharcan en épocas de precipitación importante, y permanecen encharcadas durante muchos días. El importante contenido en minerales de la arcilla (50% peso) favorece estos procesos.

El contenido en elementos mayores encaja bien con las fases identificadas por DRX. Los porcentajes de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reflejan la presencia de fases metálicas ricas en Fe en los lodos, en porcentajes no identificables por DRX. El hecho de que la suma total de elementos mayores + PPC no supere el 95% en peso está delatando la presencia de otros elementos, básicamente metálicos, presentes en los lodos de la balsa. De los valores presentados en la tabla I, cabe destacar los altos contenidos en elementos potencialmente tóxicos tales como As, Cd, Cu, Pb, Sb y Zn. Sus concentraciones sobrepasan los valores máximos permitidos para suelos en zonas de cultivo por la normativa de la Unión Europea (Council of the European Communities, 1986). Algunos ejemplos de valores máximos permitidos son: 300 ppm para Pb y Zn, 140 ppm para Cu y 3 ppm para Cd. Este hecho es frecuente en todas las balsas de lodos utilizadas en minería metálica, lo que convierte a estas estructuras en depósitos altamente contaminantes, máxime si en ellos se produjera drenaje ácido susceptible de ser vertido a cauces de agua circundantes. Los

valores de pH de las muestras oscilan entre 6,2 y 8,1, lo que indicaría que no se está generando drenaje ácido en la balsa.

La tabla II muestra las matrices de correlación de las muestras de los sondeos SQ-2 y SQ-3. La correlación positiva (> 0,50) entre elementos está marcada por los valores resaltados en negrita. Esta correlación está bien definida, lo que indica un origen minero común para todos ellos. Ag, Co y Ni no presentan tantas correlaciones positivas con el resto de elementos en el sondeo SQ-2. Es posible que la cercanía del sondeo SQ-2 al punto de vertido añada un mayor porcentaje de material del relavado de escombreras que las de SQ-3, un factor antrópico que habría disminuido ligeramente estos coeficientes de correlación.

Los distintos niveles de lodos vertidos a la balsa en las distintas épocas de funcionamiento de la mina no presentan los mismos contenidos en elementos metálicos. El desarrollo de técnicas metalúrgicas extractivas más eficientes, el tratamiento de mineral con distinta ley, y los postreros trabajos de relavado han dejado su huella en los residuos a modo de estratos de distinta concentración en metales, tal y como se aprecia en la figura 3. Ligeras diferencias de cota y de distancia al punto de vertido provocarían la diferencia de 0,25 m entre los niveles más ricos en metales en los sondeos SQ-2 y SQ-3.

Por último, resulta imprescindible resaltar que se exceden las concentraciones máximas permitidas en suelos para cultivo en prácticamente todas las muestras, incluso en las más superficiales. Esto implica, por un lado, que la efectividad de los trabajos de relavado de las escombreras no ha impedido que aún existan concentraciones elevadas de metales contaminantes incluso en muestras superficiales y, por otro, la potencialidad tóxica de esta acumulación de residuos mineros. Rodríguez *et al.* (2009) aportan concentraciones similares de metales en muestras superficiales, y algo menores aunque también elevadas en los suelos arables y tierras de pasto circundantes a la mina. Alguna de estas zonas se convirtió en cultivable tras los últimos trabajos de relavado de escombreras, en una tentativa de restauración de las mismas. Actualmente, este grupo minero es recorrido por los turistas que realizan el Tramo 4 de la Ruta de Don Quijote. En términos de patrimonio geológico-minero, resulta reconfortante este tipo de iniciativas ecoturísticas, pero no deja de sorprender que no se haya realizado una restauración previa con la consecuente adecuación de la zona (Martín Crespo *et al.*, 2008).

### Conclusiones

La caracterización mineralógica y geoquímica de este tipo de estructuras mineras de acumulación de residuos (balsas y escombreras) sin restaurar se convierte en imprescindible para estimar el potencial tóxico de las mismas. En el caso de la balsa en estudio, la composición mineralógica está formada principalmente por Q, minerales de la arcilla, feldespato y yeso. Por DRX no se han identificado minerales metálicos por sus bajos contenidos y los trabajos de relavado. Aparece cierta estratificación composicional de los lodos de la balsa en función de la profundidad. Las concentraciones de elementos potencialmente tóxicos como Cd, Cu, Pb y Zn superan ampliamente los valores máximos permitidos para suelos de cultivo, lo que convierte a este tipo de acumulaciones de residuos en zonas medioambientalmente peligrosas si no se toman las medidas oportunas. Máxime en el caso del grupo minero de San Quintín, por el cual transcurre uno de los tramos del itinerario eco-turístico de la Ruta de Don Quijote. Afortunadamente, no se está generando drenaje ácido en la balsa estudiada.

### Agradecimientos

Los autores desean agradecer a P. Higuera y R. Oyarzun su inestimable colaboración en la realización de este trabajo.

### Referencias

- Council of the European Communities, (1986). *Off. J. Eur. Communities* L181, 6–12.
- Martín Crespo, T., Gómez Ortiz, D. y Martín Velázquez, S. (2008). En: *Congreso Nacional de Medio Ambiente 9*, Grupo de trabajo «Rehabilitación de Espacios Mineros», 95-104.
- Palero, F.J. (1991). *Evolución geotectónica y yacimientos minerales de la región del Valle de Alcudia (sector meridional de la Zona Centro Ibérica)*. Tesis Doctoral. Univ. de Salamanca. 827 p.
- Palero, F.J., Both, R.A., Mangas, J., Martín-Izard, A. y Reguilón, R. (1992). En: *Recursos Minerales de España*. (García Guinea, J. y Martínez Frías, J. Eds.) CSIC. Madrid, 1027-1067.
- Rodríguez, L., Ruiz, E., Alonso-Azcárate, J. y Rincón, J. (2009). *Journal of Environmental Management*, 90, 1106-1116.