



UNIVERSIDAD DE OVIEDO

**Escuela de Ingeniería de minas, energía y materiales de
Oviedo**

Máster en Ingeniería de Minas



Trabajo Fin de Máster

**Aspectos metalogénicos y ambientales relacionados
con la explotación de Cu en Mina Tres Amigos
(Polentinos, Palencia)**

Autor: Isabel Vázquez González

Tutores: Rodrigo Álvarez García

Almudena Ordóñez Alonso

Oviedo, junio de 2021

ÍNDICE

ILUSTRACIONES	4
TABLAS	7
1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	9
2. ANTECEDENTES.....	10
2.1. MINERÍA METÁLICA EN CASTILLA Y LEÓN	11
2.1.1. ANTIMONIO.....	12
2.1.2. ARSÉNICO.....	12
2.1.3. ZINC	13
2.1.4. COBRE	13
2.1.5. ESTAÑO.....	15
2.1.6. WOLFRAMIO.....	16
2.1.7. HIERRO.....	16
2.1.8. MANGANESO	17
2.1.9. MERCURIO.....	17
2.1.10. ORO	18
2.1.11. PLOMO.....	18
2.1.12. COBALTO-NÍQUEL.....	19
2.1.13. PLATA.....	19
2.1.14. TÁNTALO.....	19
2.1.15. TITANIO.....	20
2.1.16. MOLIBDENO.....	20
2.2. AFECCIÓN DE SUELOS POR MINERÍA METÁLICA.....	20
2.2.1. FORMACIÓN Y CONTAMINACIÓN DEL SUELO	21
2.2.2. CONTAMINACIÓN POR METALES PESADOS.....	23
2.2.3. AFECCIÓN DEL SUELO POR COBRE	23
2.2.4. AFECCIÓN DEL SUELO POR ARSÉNICO.....	24
3. ZONA DE ESTUDIO	27
3.1. LOCALIZACIÓN Y ACCESOS	27
3.2. HISTORIA MINERA	33
3.3. CONTEXTO GEOLÓGICO.....	34
3.4. ESTUDIO MINERALÓGICO Y DE TEXTURAS DE LOS MATERIALES DE LAS ESCOMBRERAS	41
3.5. CLIMATOLOGÍA	47
3.6. HIDROLOGÍA.....	49

3.7.	HIDROGEOLOGÍA.....	49
4.	METODOLOGÍA	52
4.1.	MUESTREO Y PREPARACIÓN DE MUESTRAS	52
4.1.1.	SUELO.....	52
4.1.2.	AGUA	58
4.2.	TÉCNICAS ANALÍTICAS	58
4.2.1.	FLUORESCENCIA DE RAYOS X.....	59
4.2.2.	MICROSCOPIO PETROGRÁFICO	60
4.3.	RESULTADOS	64
4.3.1.	SUELO.....	64
4.3.2.	AGUA	71
4.4.	INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS	71
4.4.1.	SUELO	71
4.4.1.1.	ANÁLISIS ESTADÍSTICO	72
4.4.1.2.	MAPAS GEOQUÍMICOS	80
4.4.2.	AGUA	86
5.	ANÁLISIS DE RIESGOS.....	87
5.1.	ANTECEDENTES.....	87
5.2.	EVALUACIÓN DE RIESGOS.....	93
5.2.1.	IDENTIFICACIÓN DE PELIGROS	94
5.2.2.	EVALUACIÓN TOXICOLÓGICA.....	95
5.2.3.	EVALUACIÓN DE LA EXPOSICIÓN	105
5.2.4.	CARACTERIZACIÓN DEL RIESGO	109
6.	CONCLUSIONES	114
	REFERENCIAS.....	117

ILUSTRACIONES

Ilustración 1. Producción vendible de As en Castilla y León entre 1940 y 1955 (SIEMCALSA, La minería en Castilla y León, 2007).	13
Ilustración 2. Mina de Valdetriollo (Palencia) (Wikiloc, 2021).....	13
Ilustración 3. Descripción de finales del siglo XIX de las minas de Carracedo (Oriol, 1888).....	14
Ilustración 4. Producción vendible de Cu en Castilla y León entre 1940 y 1955 (SIEMCALSA, 2007).	15
Ilustración 5. Mina Los Santos (Salamanca) (Minesur, 2021).	16
Ilustración 6. Niveles mineralizados en Fe en Somaen (Soria) (SIEMCALSA, 2007).....	17
Ilustración 7. Mina de oro Las Médulas en Carucedo (León) (Patrimonio Castilla y León, 2021).	18
Ilustración 8. Galería principal de la mina Divina Providencia (León) (Archivo histórico minero, 2018).	19
Ilustración 9. Proceso de formación del suelo. 1-Roca madre; 2-Acción mecánica (cambios de temperatura, hielo, etc.); 3-Acción química del agua y de sus sales minerales; 4-Acción de los seres vivos; 5-Acción conjunta de todas las materias orgánicas e inorgánicas (Yepes & Pulgarín, 2021).	21
Ilustración 10. Mapa mundial que muestra las áreas conocidas con concentraciones relativamente altas de arsénico. Las zonas rosas representan acuíferos afectados, los puntos rojos las zonas con arsénico relacionado con operaciones mineras, y los puntos verdes aguas geotérmicas afectadas (Vaughan, 2006).....	26
Ilustración 11. Localización de la mina Tres Amigos (Google Earth, 2021).....	27
Ilustración 12. Posibles rutas en coche desde la Escuela de Minas hasta la zona de estudio (Google Maps, 2021).	28
Ilustración 13. Recorrido en coche desde la Escuela de Minas hasta la zona de estudio (Google Maps, 2021).....	28
Ilustración 14. Inicio de la pista a pie (Google Earth, 2021).....	29
Ilustración 15. Mapa topográfico donde aparece la mina Tres Amigos (Fototeca Digital, 2021).	29
Ilustración 16. Imagen satélite de la Mina Tres Amigos. Las zonas en rojo corresponden a las escombreras. La línea discontinua indica que hay varias escombreras de pequeño tamaño, inconexas, en el área que se rodea (Google Earth, 2021).....	30
Ilustración 17. Imagen satélite de la Mina Tres Amigos. Las zonas en rojo corresponden a las escombreras, en amarillo la zona de extracción de mineral y en verde las instalaciones metalúrgicas (Fototeca Digital, 2021).	30
Ilustración 18. Vuelo americano serie B (1956-1957). Las zonas en rojo corresponden a las escombreras, en amarillo la zona de extracción de mineral y en verde las instalaciones metalúrgicas (Fototeca Digital, 2021).	31
Ilustración 19. Fotografía de las labores mineras abandonas.....	31
Ilustración 20. Fotografía del socavón de la mina.	31
Ilustración 21. Fotografía del interior del socavón de la mina. Nótese los tonos verdes de los carbonatos de Cu y violáceos de los óxidos de Fe.	32
Ilustración 22. Fotografía de una de las escombreras de la mina.....	32
Ilustración 23. Cartografía geológica de la zona de estudio (Martín, 2014).....	35

Ilustración 24. Esquema geológico de los alrededores de San Salvador de Cantamuda (Martín Izard & Palero Fernández, 1986).....	38
Ilustración 25. Esquema tectónico de Barruelo de Santullán (IGME, 1977).....	40
Ilustración 26. Cristales de arsenopirita de tamaño grueso.	42
Ilustración 27. Arsenopirita de carácter euhedral e idiomorfo.....	42
Ilustración 28. Alteración mediante fracturas internas de la arsenopirita.	43
Ilustración 29. Alteración a minerales supergénicos(calcosina) de la calcopirita.....	43
Ilustración 30. Inclusiones minerales en la calcopirita (posiblemente pirita).....	44
Ilustración 31. Roca encajante con multitud de espacios intercristal.	44
Ilustración 32. Alteración supergénica de la calcopirita en sulfuro supergénico.	45
Ilustración 33. Arsenopirita muy poco alterada y calcopirita totalmente reemplazada por sulfuros supergénicos.....	45
Ilustración 34. Facies intensamente fracturada.....	46
Ilustración 35. Ejemplo de zonado del cemento grisáceo que rellena las fracturas abiertas.....	46
Ilustración 36. Presencia de covelita como mineral de alteración de la calcopirita.....	47
Ilustración 37. Variación de precipitación, temperatura y evapotranspiración real a lo largo de un año hidrológico medio en Cervera de Pisuerga (Climate-data.org., 2021).....	48
Ilustración 38. Hidrología de la zona de estudio y detalle de la cuenca del arroyo de Parrazales en la que se ubica la zona estudiada (Fototeca Digital, 2021).....	49
Ilustración 39. Parte española de la Demarcación Hidrográfica del Duero: extensión provincial, hidrología y unidades geológico; el círculo negro indica la situación de la zona de estudio (CHD, 2015).	50
Ilustración 40. Masas de agua subterránea en la parte española de la demarcación del Duero (CHD, 2015).	51
Ilustración 41. Malla de muestreo de 100 m de lado, con trazado N-30-E.	52
Ilustración 42. Recogida de muestra del suelo.	54
Ilustración 43. Muestras dispuestas para su secado.....	55
Ilustración 44. Ejemplo de muestra en condiciones aptas para su molienda.....	55
Ilustración 45. Molienda de la muestra.	56
Ilustración 46. Muestra molida.	56
Ilustración 47. Tamizado de la muestra.	57
Ilustración 48. Muestras ya molidas y preparadas para su análisis elemental.....	57
Ilustración 49. Situación de la muestra de agua recogida en el arroyo de Parrazales.....	58
Ilustración 50. Partes del analizador Nixon XL3t (Thermo Scientific, 2021).	59
Ilustración 51. Análisis elemental de una de las muestras de suelo.....	60
Ilustración 52. Componentes del microscopio petrográfico (Leika Laborluz 12Pol) (Raith & et al., 2012).....	61
Ilustración 53. Concentraciones analíticas (en mg/kg) obtenidas mediante FRX en las muestras de suelo recogidas (tiempo de medida: 180 s/muestra; <LOD: concentración inferior al límite de detección -Limit Of Detection-).	70
Ilustración 54. Distribución de los datos en función del coeficiente de Curtosis (SPSS Free, 2021).	74
Ilustración 55. Dendrograma de variables o elementos analizados (Método de Ward; distancia euclídea al cuadrado).	78

Ilustración 56. Dendrograma de casos o muestras analizadas (Método de Ward; distancia euclídea al cuadrado).....	79
Ilustración 57. Datos empleados para la elaboración de los mapas geoquímicos en Surfer (Concentraciones en mg/kg excepto Fe y K (en %)).....	80
Ilustración 58. Mapa de isoconcentraciones de Ag (ppm) en la zona muestreada.	81
Ilustración 59. Mapa de isoconcentraciones de Sb (ppm) en la zona muestreada.	81
Ilustración 60. Mapa de isoconcentraciones de Cu (ppm) en la zona muestreada.	82
Ilustración 61. Mapa de isoconcentraciones de Zn (ppm) en la zona muestreada.	82
Ilustración 62. Mapa de isoconcentraciones de S (ppm) en la zona muestreada.	83
Ilustración 63. Mapa de isoconcentraciones de Fe (%) en la zona muestreada.	83
Ilustración 64. Mapa de isoconcentraciones de K (%) en la zona muestreada.....	84
Ilustración 65. Mapa de isoconcentraciones de Rb (ppm) en la zona muestreada.	84
Ilustración 66. Mapa de isoconcentraciones de As (ppm) en la zona muestreada.	85
Ilustración 67. Disposición de la malla de muestras respecto a la ubicación de las calizas de la zona.	89
Ilustración 68. Comparación de las concentraciones con los NGR definidos para uso "Residencial".	92
Ilustración 69. Comparación de las concentraciones con los NGR definidos para uso "Industrial".	93
Ilustración 70. Resultado del análisis de riesgos para un receptor infantil (frecuencia de exposición: 20 días/año).	113

TABLAS

Tabla 1. Producción total y valor de varios metales (precios medios en 2006) en Castilla y León entre 1861 y 2004 (SIEMCALSA, 2007).....	11
Tabla 2. Valores climatológicos para un año hidrológico en la zona de estudio (Climate-data.org., 2021).....	48
Tabla 3. Coordenadas de los puntos de muestreo.....	53
Tabla 4. Concentraciones analíticas (en mg/kg) obtenidas mediante FRX en las muestras de suelo recogidas (tiempo de medida: 180 s/muestra; <LOD: concentración inferior al límite de detección -Limit Of Detection-).....	64
Tabla 5. Concentraciones analíticas (en mg/kg) obtenidas mediante FRX en las muestras de suelo recogidas (tiempo de medida: 180 s/muestra; <LOD: concentración inferior al límite de detección -Limit Of Detection-).....	65
Tabla 6. Concentraciones analíticas (en mg/kg) obtenidas mediante FRX en las muestras de suelo recogidas (tiempo de medida: 180 s/muestra; <LOD: concentración inferior al límite de detección -Limit Of Detection-).....	66
Tabla 7. Concentraciones analíticas (en mg/kg) obtenidas mediante FRX en las muestras de suelo recogidas (tiempo de medida: 180 s/muestra; <LOD: concentración inferior al límite de detección -Limit Of Detection-).....	67
Tabla 8. Concentraciones analíticas (en mg/kg) obtenidas mediante FRX en las muestras de suelo recogidas (tiempo de medida: 180 s/muestra; <LOD: concentración inferior al límite de detección -Limit Of Detection-).....	68
Tabla 9. Concentraciones analíticas (en mg/kg) obtenidas mediante FRX en las muestras de suelo recogidas (tiempo de medida: 180 s/muestra; <LOD: concentración inferior al límite de detección -Limit Of Detection-).....	69
Tabla 10. Resultados analíticos obtenidos en la muestra de agua del arroyo de Parrazales (NCA: Normas de Calidad Ambiental, según lo establecido en el RD 817/2015).	71
Tabla 11. Descriptivos univariantes.	75
Tabla 12. Matriz de correlación de los elementos analizados en las muestras de suelos	77
Tabla 13. NGR para metales pesados para la salud humana en el Principado de Asturias (BOPA, 2014).	88
Tabla 14. Comparación de las concentraciones encontradas en los suelos muestreados con los NGR definidos para "Otros usos".	90
Tabla 15. Características toxicológicas del arsénico (ASTDR, 2021).	96
Tabla 16. Características toxicológicas del cobalto (ASTDR, 2021).....	97
Tabla 17. Características toxicológicas del cobre (ATSDR, 2021).....	98
Tabla 18. Características toxicológicas del manganeso (ASTDR, 2021).	99
Tabla 19. Características toxicológicas del níquel (ATSDR, 2021).....	100
Tabla 20. Características toxicológicas del plomo (ATSDR, 2021).....	101
Tabla 21. Características toxicológicas del antimonio (ATSDR, 2021).	102
Tabla 22. Características toxicológicas del vanadio (ATSDR, 2021).	103
Tabla 23. Características toxicológicas del zinc (ATSDR, 2021).....	104
Tabla 24. Valores de concentración de contaminante contactado durante el período de exposición (mg/kg) considerados para el análisis de riesgos (Obtenidos con el programa ProUCL).....	105

Tabla 25. Parámetros considerados para un receptor adulto con exposición residencial.	107
Tabla 26. Parámetros considerados para un receptor adulto ganadero.	108
Tabla 27. Parámetros considerados para un receptor infantil.	108
Tabla 28. Resultado de análisis de riesgos para un adulto con exposición residencial (frecuencia de exposición: 350 días/año).	111
Tabla 29. Resultado del análisis de riesgos para un adulto ganadero (frecuencia de exposición: 20 días/año).	112

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

La relación de la minería con el medioambiente ha evolucionado considerablemente en los últimos años. Desde los inicios de la década de los noventa, tanto a nivel empresarial como gubernamental, la forma de abordar el negocio minero con respecto a la faceta ambiental ha cambiado. La necesidad de compromiso con la protección y preservación medioambiental para la supervivencia de la actividad minera ha llevado al desarrollo de políticas ambientales, a la elaboración de estudios de impacto ambiental y a la implantación de sistemas de gestión ambiental, entre otras medidas destinadas a este fin (Herrera, 2008).

A diferencia de lo que ocurre con la minería moderna, los antiguos trabajos mineros estaban exentos del cumplimiento de políticas ambientales tan estrictas como las actuales, lo cual se traduce en la presencia de diversas instalaciones, balsas o escombreras, en los antiguos emplazamientos mineros, que permanecen abandonadas en la actualidad. La explotación de recursos minerales ha generado grandes volúmenes de residuos mineros que fueron almacenados en dichas balsas y escombreras, sobre los cuales, debido a la ausencia de una conciencia ambiental en los siglos XIX y XX, no se realizaron los tratamientos necesarios. Dichos vestigios mineros constituyen posibles fuentes de contaminación ambiental, presentando un riesgo potencial para la salud de las personas y los ecosistemas (Ramírez, 2019).

Esto ha originado un gran interés y preocupación en el impacto ambiental asociado a la actividad minera y metalúrgica, llegando a causar cierto recelo de la minería por parte de la población. Por lo tanto, el estudio metalogénico y ambiental relacionado con las antiguas explotaciones mineras es esencial para la determinación del origen de la dispersión de ciertos elementos, así como la identificación de las posibles zonas contaminadas y la estimación del riesgo que puedan suponer para la salud de las personas y el medioambiente local.

El presente documento recoge los diferentes aspectos metalogénicos y ambientales relacionados con la explotación de cobre de la mina Tres Amigos situada en Polentinos, Palencia. Los principales objetivos de este trabajo son los siguientes:

- Reconocimiento de campo de las labores mineras de la mina Tres Amigos, así como de su entorno.

- Caracterización de la zona de estudio incluyendo la localización de la mina, su contexto geológico y sus principales características metalogénicas, climatológicas, hidrológicas e hidrogeológicas.
- Recogida y análisis de muestras de suelo y agua, determinando la afección de la actividad minera sobre las mismas.
- Interpretación de los resultados mediante métodos estadísticos y mapas geoquímicos para la determinación de las zonas con mayor concentración de potenciales contaminantes.
- Elaboración de un análisis de riesgos, en los casos requeridos, para determinar la influencia de las sustancias potencialmente tóxicas presentes en el terreno sobre la salud de los posibles receptores.

2. ANTECEDENTES

La gran extensión superficial de Castilla y León, así como su amplia diversidad geológica, han propiciado una gran tradición minera desde épocas remotas en esta Comunidad. A lo largo del tiempo, esta actividad básica para el progreso ha ido aprovechado los distintos recursos disponibles en el terreno, tales como el carbón, las rocas ornamentales, algunos minerales industriales, los áridos o incluso las aguas minerales. La minería metálica cuenta también con gran tradición en esta Comunidad Autónoma y, a pesar de haber sufrido un periodo de inactividad, se encuentra muy presente en su economía reciente (SIEMCALSA, 2007).

Los minerales metálicos son aquellos cuya explotación está destinada a la producción de metales, incluyendo por tanto una gran variedad de minerales que generalmente se agrupan por el metal que contienen. Aunque algunos de estos elementos aparecen en la naturaleza en forma nativa, normalmente se encuentran combinados con otros elementos formando óxidos, carbonatos, sulfuros, etc.

En Castilla y León ha habido un gran número de explotaciones de minerales metálicos. Los metales y metaloides que se han explotado o se explotan actualmente son antimonio, arsénico, cinc, cobalto, cobre, estaño, hierro, manganeso, mercurio, molibdeno, níquel, oro, plata, plomo, tántalo, titanio y wolframio, destacando alguno de ellos por su importancia en el panorama minero nacional (SIEMCALSA, 2008).

Metal	Producción total (t)	Precio €/t	Valor metal M€	%
Antimonio	2.349	4.300	10,10	1,34
Arsénico	9.544	879	8,39	1,12
Cinc	20.360	2.589	52,71	7,02
Cobalto	431	52.750	22,74	3,03
Cobre	42.758	5.354	228,92	30,48
Estaño	9.044	6.930	62,67	8,34
Hierro	12.348.501	18	202,52	26,96
Manganeso	7.457	1.092	8,14	1,08
Mercurio	481	11.555	5,56	0,74
Oro	0,56	15.500.000	8,68	1,16
Plata	0,58	300.000	0,17	0,02
Plomo	10.807	1.021	11,03	1,47
Tántalo	62	59.300	3,68	0,49
Titanio	68	61	0,00	0,00
Wolframio	9.248	13.600	125,77	16,75
	12.462.022		751,09	100,00
*Precios medios en 2006				

Tabla 1. Producción total y valor de varios metales (precios medios en 2006) en Castilla y León entre 1861 y 2004 (SIEMCALSA, 2007).

Debido a la gran envergadura de la minería metálica en Castilla y León, en este apartado nos centraremos en la minería metálica en Palencia, provincia donde está ubicada la mina Tres Amigos, objeto de estudio de este trabajo. Se comentarán también, las afecciones del suelo causadas por la minería metálica, en especial de Cu y As, y las consecuencias que tienen dichas afecciones sobre la salud humana.

2.1. MINERÍA METÁLICA EN CASTILLA Y LEÓN

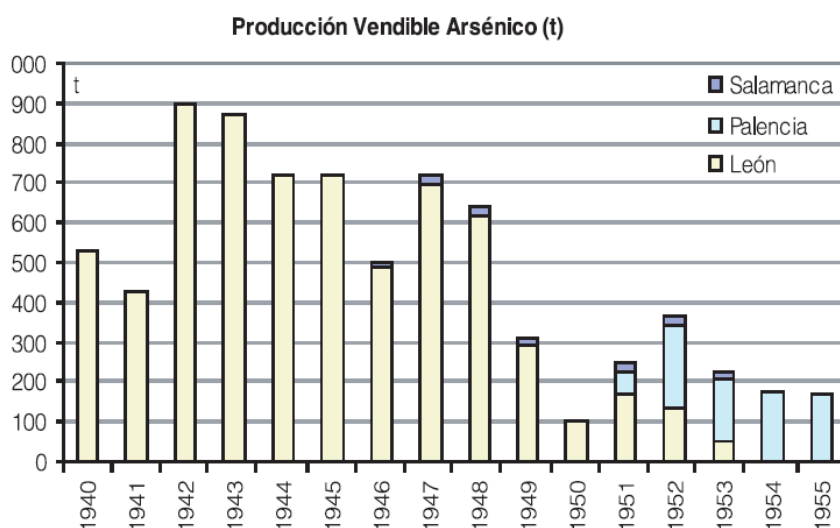
En este apartado se describe brevemente la producción histórica de metales en esta comunidad, citando las principales sustancias beneficiadas y las minas en las que fueron extraídas. En la actualidad, el panorama minero es bien distinto. A pesar del gran número de explotaciones activas en el siglo XX en esta Comunidad, actualmente ya sólo se encuentran dos yacimientos en explotación: la mina de Fe de Borobia en Soria y la mina de Wolframio de Barruecopardo en Salamanca (Espí, de la Torre, & Romero, 2020).

2.1.1. ANTIMONIO

El antimonio es un producto con escasa actividad industrial en la actualidad, pero a finales del siglo XIX presentó una etapa de auge en relación con el desarrollo de la linotipia¹ y las técnicas modernas de imprenta. En Castilla y León se ha producido antimonio en las provincias más septentrionales: León (1.729 t), Zamora (594 t), Burgos (23 t) y Palencia (3 t). Al norte de las provincias de León y Palencia, en la Zona Cantábrica y dentro del Distrito Minero de Riaño-Estalaya, se encuentran algunos de los yacimientos de antimonio más destacados de la comunidad, donde el antimonio va frecuentemente asociado al arsénico y al oro. En la provincia de Palencia destaca la mina La Hoz, situada en la localidad de Resoba en las proximidades de Cervera de Pisuerga (SIEMCALSA, 2007).

2.1.2. ARSÉNICO

La información disponible sobre la producción de arsénico en Castilla y León divide la misma en dos épocas. La primera, relacionada con la industria armamentística durante la Segunda Guerra Mundial y la guerra de Corea, data de 1940 a 1955, con producción en León (6.715 t), Palencia (769 t) y Salamanca (131 t). Esta etapa supuso un total de 7.615 t, el 35% de la producción española en los mismos años. La segunda etapa, cuya producción fue exclusiva de la provincia de Salamanca, abarca de 1970 a 1982.



¹ Arte de componer con linotipia (máquina de componer, provista de matrices, de la cual sale la línea formando una sola pieza) (RAE, 2021).

Ilustración 1. Producción vendible de As en Castilla y León entre 1940 y 1955 (SIEMCALSA, La minería en Castilla y León, 2007).

La explotación de este metaloide se ubica en dos zonas del Macizo Hespérico: en la zona más externa del Orógeno, la Cordillera Cantábrica, cuyo representante es el Distrito de Riaño-Estalaya, y en el núcleo de la cadena, en la Zona Centroibérica, representada por las mineralizaciones del Distrito de Barruecopardo- La Fregeneda. Cabe destacar que en la parte oriental del Distrito de Riaño-Estalaya, en La Pernía, el arsénico se encuentra asociado al cobre en las minas **Tres Amigos** (objeto de estudio de este trabajo) y Consuelo de Carracedo. Estas minas llegaron a contar con sus propias instalaciones metalúrgicas teniendo una producción de 769 t de arsénico entre los años 1951-55, siendo 1952 el año de máxima producción con 209 t de arsénico y 533 t de cobre (SIEMCALSA, 2007).

2.1.3. ZINC

La producción vendible de zinc en Castilla y León se extrae entre 1865 y 1950, con un total de 16.242 t (0,4% de la producción de España durante dichos años) distribuida entre: Palencia (12.046 t), León (4.160 t) y Burgos (36 t). La producción de la provincia de Palencia corresponde a una serie de minas situadas en los municipios de Velilla del Río Carrión y Triollo, en unas mineralizaciones irregulares de Zn-Pb-Cu, a veces con Sb, cuyo encajante principal es la Caliza de Montaña (SIEMCALSA, 2007).

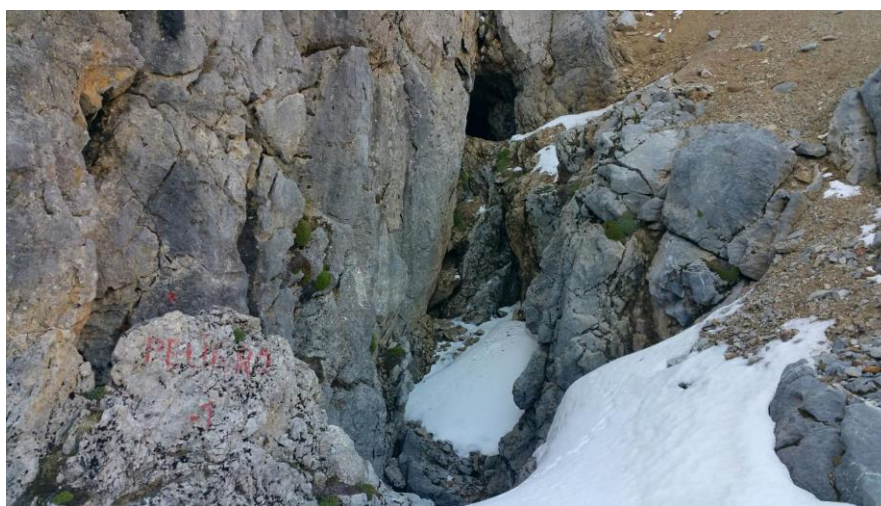


Ilustración 2. Mina de Valdetriollo (Palencia) (Wikiloc, 2021)

2.1.4. COBRE

Dado que la explotación objeto de estudio benefició este metal, cabría realizar en este

punto un análisis de antecedentes algo más extenso que en el resto. Al igual que ocurre en Asturias, la importancia desigual de la minería del carbón palentina en relación a la de minerales metálicos, hace que esta última sea muy poco conocida. Sin embargo, existe un interesante antecedente (Oriol, 1888) en el que el Ingeniero Jefe de Minas D. Roman Oriol indica que (lit.) “*De lo que vamos á decir se desprende fácilmente que no puede contarse con un gran desarrollo minero en la provincia, por lo que á las sustancias metalíferas se refiere; y sólo á fuerza de capital y grandes mejoras en las vías actual es de transporte, pudiera acaso conseguirse dar vida y animación á las minas de cobre de Carracedo*”. Es decir, que esta explotación es la más importante dentro de su clase en la provincia. En esa misma publicación (p. 47-49), el autor nos brinda una excelente descripción geológico-minera de esta mina. Por su interés, se reproduce a continuación tal y como se puede leer en la fuente original:

Mucho más ricos son los criaderos que encierran las minas de Carracedo, que son las únicas que durante cierto tiempo han tenido establecidas labores, muy inteligentemente dirigidas por el ingeniero de minas D. Pedro Pascual de Uhagón.

Las minas demarcadas en el grupo de Carracedo son las siguientes:

Eugenia.....	30 hectáreas.
Avelina.....	20 »
Flor.....	12 »
Victoria.....	15 »
Ultima Reserva.....	20 »
<i>Total.....</i>	<i>97 »</i>

Comprenden dos sistemas distintos de filones, dirigidos, uno de N. á S., y otro de N. 40° E. á S. 40° O.; ambos con buzamiento al O. Hay cuatro filones perfectamente conocidos.

El mineral explotable es la pirita ferro-cobrizada, cuya ley media es de 17 1/2 por 100 en cobre cuando está pura; pero mezclada con las diversas materias que la acompañan dentro del filón difícilmente llega á acusar más de 10 á 12 por 100. Dichas sus-

— 48 —

tancias son principalmente el hierro oxidulado magnético, la marcasita ó pirita de hierro y el espató calizo. Los minerales contienen también alguna cantidad de plata, que oscila entre 3 y 11 onzas por tonelada, según ensayos practicados en Swansea. Otra ganga frecuente es una pirita arsenical de antimonio algo argentífera.

La formación geológica en que se presentan los filones pertenece al carbonífero inferior, cuyas capas están levantadas por la erupción granítica que se encuentra á la entrada del Valle de Carracedo. Esta formación eruptiva está constituida por el granito, cuyos elementos ordinarios, cuarzo, feldespato y mica negra, están mezclados con augita, hornablenda y otros silicatos. Esta formación granítica que ha surgido á través de las pizarras hulleras, muy metamorfoseadas por lo tanto en este sitio, ha sido atravesada á su vez por otra erupción diorítica, tan rica en anfíbol que llega á convertirse en una verdadera anfíbolita

con abundantes dodecaedros rombales de granates almandinos en algunos puntos, y con tal cantidad de cuarzo en otros, que constituyen un tránsito marcado al petrosilex.

La producción total de estas minas, cuyas labores no han pasado de 75 metros de profundidad, ha sido de unas 4.500 toneladas de mineral, con la ley media del 10 por 100 en cobre, que se han vendido casi en su totalidad en Francia, á diferentes precios según las épocas de venta.

Actualmente las minas están paradas desde fines de 1884, por la enorme baja de los cobres, que obliga á hacer instalaciones muy perfectas y á trabajar en muy grande escala para poder obtener beneficios. Para comprender lo que dicha baja representa, basta que consignemos las cotizaciones de la tonelada de cobre en 30 de Junio de los años que se expresan.

1883.....	64— 0—0	libras esterlinas.
1884.....	54— 2—6	» »
1885.....	44— 10—0	» »
1886.....	39— 12—6	» »
1887.....	40— 0—0	» »

— 49 —

Fácilmente se comprende por el examen de estas cifras que negocios perfectamente organizados, como el de Carracedo, no hayan podido resistir á baja tan extraordinaria y persistente, viéndose en la imperiosa necesidad de cerrarse las minas para no exponer á sus propietarios á continuas é inevitables pérdidas (1).

La riqueza media del filón de la mina *Avelina* ha sido de una tonelada por metro cúbico explotado, pudiéndose fijar la potencia media en 1,50 metros, aunque ha sido bastante variable. Los trabajos llegaron á los 75 metros de profundidad, y, como hemos dicho antes, estaban perfectamente organizados técnica y económicamente por el Sr. Uhagón.

Ilustración 3. Descripción de finales del siglo XIX de las minas de Carracedo (Oriol, 1888)

Existen datos sobre la producción vendible de cobre en Castilla y León en el periodo comprendido entre 1861 y 1963, siendo la producción total durante esos años de 22.245

t (0,03% de la producción española). Las explotaciones se situaban en seis provincias: León (11.578 t), Palencia (9.174 t), Burgos (970 t), Ávila (440 t), Segovia (82 t) y Salamanca (0,1 t), alcanzándose en 1884 la máxima producción con 1.800 t, obtenidas a partes iguales entre León y Palencia.

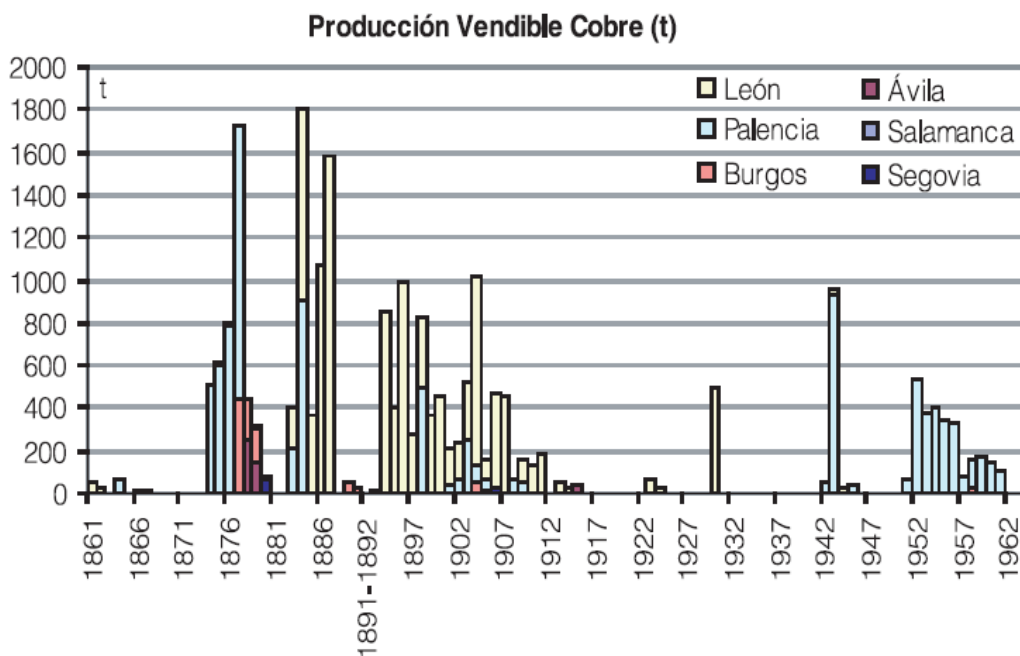


Ilustración 4. Producción vendible de Cu en Castilla y León entre 1940 y 1955 (SIEMCALSA, 2007).

Las minas que produjeron cobre en Palencia están situadas en el extremo oriental del Distrito de Riaño- Estalaya, en la comarca de La Pernía, siendo las más importantes las del Área de Carracedo (minas **Tres Amigos**, Las Llanas y Consuelo) y Estalaya (mina Mata Nevada). Además de en la zona de Carracedo-Estalaya, se produjeron pequeñas cantidades de cobre en diversas minas localizadas al oeste de Cervera de Pisuerga: Peña Negra, Landillero, Montejo, Tosande, Curianes, Cueva Dorada y Zalima (SIEMCALSA, 2007).

2.1.5. ESTAÑO

Las mineralizaciones de estaño, junto a las de wolframio con las que aparecen asociadas, constituyen el 25% del total de las minas de Castilla y León. La producción de estaño está limitada a tres provincias, Salamanca (7.753 t), Zamora (1.182 t) y Segovia (2 t), con una producción total de 8.928 t, el 3% de la producción nacional, alcanzando el máximo en 1950 con 628 t (SIEMCALSA, 2007).

2.1.6. WOLFRAMIO

Esta sustancia ha tenido un papel destacado en la minería de Castilla y León, proporcionando el 24% del total nacional producido en el siglo XX. Los datos de la producción de wolframio en Castilla y León están comprendidos entre 1904 y 1986, año en que se produjo la gran crisis en los precios del estaño y, por asociación, del wolframio. La producción se concentró en cinco provincias: Salamanca (7.453 t), León (851 t), Zamora (638 t), Ávila (52 t) y Segovia (1 t) (SIEMCALSA, 2008). Con actividad desde 1902, la mina de Barruecopardo (Salamanca) cerró en 1982 y en 2015 ha retomado su actividad, aunque con problemas y limitada producción hasta ahora. Igualmente, la mina Los Santos (Salamanca) fue reabierta en 2008, pero volvió a finalizar su actividad en 2020. Ambas constituyen, respectivamente y en la época reciente, la 2ª y la 3ª mayores minas de Europa (Espí, de la Torre, & Romero, 2020)..



Ilustración 5. Mina Los Santos (Salamanca) (Minesur, 2021).

2.1.7. HIERRO

Existen datos continuos de producción de hierro en Castilla y León entre 1861 y 1908 e intermitentemente hasta 1920. Posteriormente se reanudó la producción en el año 1952 para terminar definitivamente en 1990, existiendo un registro continuo en todo este periodo. La producción se reparte entre las provincias de León, Burgos, Soria y Salamanca, siendo las producciones más importantes las centradas principalmente en el entorno de Astorga y Ponferrada (Cotos Wagner, Vivaldi y San Bernardo)

(SIEMCALSA, 2008). Cabe destacar también la pequeña pero continua producción correspondiente a la provincia de Soria, especialmente a las minas Gandalia en Borobia (activa entre 1979 y 1989) y Petra en Ólvega (finalizó su producción en 1990). Estos yacimientos han sido explotados desde la antigüedad, incluso con referencias prerromanas y medievales (SIEMCALSA, 2007) y lo siguen siendo, de forma intermitente.



Ilustración 6. Niveles mineralizados en Fe en Somaen (Soria) (SIEMCALSA, 2007).

2.1.8. MANGANESO

Al igual que en la producción de hierro, existen dos épocas en la producción de manganeso en Castilla y León. La primera, entre 1867 y 1878, con explotaciones en Burgos y Zamora, y la segunda época, entre 1942 y 1966, con explotaciones en Burgos, Zamora y Salamanca. En esta segunda época la producción es mucho mayor, logrando alcanzar las 7.254 t (1,5% de la producción nacional), correspondiendo 6.841 t a Burgos, 407 t a Zamora y 5 t a Salamanca (SIEMCALSA, 2007).

2.1.9. MERCURIO

La producción de mercurio de Castilla y León ha sido minoritaria a nivel nacional, suponiendo únicamente el 2% de la producción entre 1959 y 1971. Sin embargo, llegó a estar entre las 10 mayores del mundo en un sector que España dominaba. La máxima producción se alcanzó en 1964 con 101 t, y entre 1970 y 1972 se desplomó el precio del mercurio, lo que supuso el cierre de todas las explotaciones de mercurio de la zona. Las principales minas se encuentran en la parte leonesa de la cordillera cantábrica (inmediaciones del puerto de Tarna, Barrios de Luna...) (SIEMCALSA, 2007).

2.1.10. ORO

La minería de oro en el noroeste peninsular (León, Asturias y Galicia) desempeñó un papel muy importante durante el periodo de la explotación romana. De hecho, la mayor mina del mundo hasta principio del siglo XX fue la mina de Las Médulas, situada en el Bierzo (León) (SIEMCALSA, 2007).



Ilustración 7. Mina de oro Las Médulas en Carucedo (León) (Patrimonio Castilla y León, 2021).

En la actualidad, quedan numerosos testimonios de la importancia de la minería del oro en la antigüedad, en especial de las labores de extracción romanas, ubicadas las principales en la provincia de León. Se encuentran también labores romanas al suroeste de la provincia de Salamanca, y en la provincia de Segovia (SIEMCALSA, 2008).

2.1.11. PLOMO

Los datos de producción de plomo en Castilla y León corresponden a un periodo situado entre 1874 y 1985, con la siguiente distribución: León (4.139 t), Soria (1.582 t), Salamanca (618 t), Ávila (163 t), Zamora (35 t) y Palencia (1 t). La producción total para ese periodo fue de 6.539 t, el 0,18% de la nacional, alcanzándose la máxima producción en 1967 con 840 t. La pequeña producción de la provincia de Palencia corresponde al inicio de la producción en la mina Valdetriollo, una mineralización de Pb-Zn (SIEMCALSA, 2007).

2.1.12. COBALTO-NÍQUEL

En la Estadística Minera sólo se encuentran datos de producción de cobalto, todos ellos referidos a la provincia de León, sin embargo, es posible extrapolar estos valores a la producción de níquel, ya que ambos metales aparecen asociados en las mismas minas. La producción de cobalto comprende un periodo entre 1877 y 1881, y en total se produjeron 431 t de mineral (vendible) que suponía el 49% de la producción de España en esos años. El máximo de producción se alcanzó en 1877 con 320 t extraídas de las minas Profunda y Divina Providencia, localizadas en la provincia de León (SIEMCALSA, 2007).



Ilustración 8. Galería principal de la mina Divina Providencia (León) (Archivo histórico minero, 2018).

2.1.13. PLATA

La producción de plata en Castilla y León viene ligada a la de plomo, cinc y cobre, con los que aparece asociada. Entre 1975 y 1983 se encuentran datos de producción de plata, ligada a plomo y cinc procedente del yacimiento de Pb-Zn de Toral de los Vados (Mina Antonina, León), y entre 1861 y 1875 se hallan también algunos datos sobre producción de plata asociada a plomo en las provincias de Soria y León (SIEMCALSA, 2007).

2.1.14. TÁNTALO

Los datos de producción de tántalo en Castilla y León corresponden a la provincia de Salamanca entre 1978 y 1986. El tántalo, asociado a estaño, alcanzó una producción total de 62 t (0,39% de la producción española), con una producción máxima de 11 t en 1979 (SIEMCALSA, 2007).

2.1.15. TITANIO

La producción de titanio en Castilla y León tiene dos vertientes: como explotaciones de ilmenita y como subproducto en mineralizaciones de estaño. La producción de titanio procedente de ilmenita es exclusiva de la provincia de Salamanca y en total, entre 1951 y 1958, se obtuvieron 29 t (0,22% de la producción española en esos años). Por otro lado, la producción asociada al estaño alcanzó las 38,6 t (0,1% de la producción española) entre 1959 y 1964, siendo también exclusiva de la provincia de Salamanca (SIEMCALSA, 2007).

2.1.16. MOLIBDENO

Este elemento aparece en pequeñas cantidades no explotables en la mayoría de las mineralizaciones de estaño-wolframio de la comunidad, siempre formando parte de la asociación de sulfuros. Entre todas estas mineralizaciones destacan por sus contenidos las del área de Guijuelo en Salamanca y la de Virgen de la Encina en León (SIEMCALSA, 2007).

2.2. AFECCIÓN DE SUELOS POR MINERÍA METÁLICA

En la industria minera se realiza la extracción del mineral y su purificación, por lo que alrededor de estas actividades se generan numerosos residuos. Estos residuos se caracterizan frecuentemente por ser ricos en metales pesados los cuales, pueden contaminar los suelos cercanos. Además, los residuos metalúrgicos de alto contenido en metales pesados se almacenan en balsas cuya rotura – como sucedió en Aznalcóllar en 1998 – puede generar la contaminación de grandes extensiones de suelo y cursos de agua cercanos (Acosta et al., 2017).

Como ya se ha señalado anteriormente, este subapartado recoge las afecciones al suelo causadas por la minería metálica, en especial debido a la presencia de Cu y As, y las consecuencias que tienen dichas afecciones sobre la salud humana. Por tanto, comenzaremos explicando qué es un suelo contaminado y cómo se produce dicha contaminación, continuaremos con las particularidades de la contaminación del suelo por metales y metaloides, y finalizaremos tratando las afecciones particulares del Cu y As y las consecuencias para la salud humana.

2.2.1. FORMACIÓN Y CONTAMINACIÓN DEL SUELO

El suelo es el producto de la interacción de la atmósfera, hidrosfera y biosfera sobre la superficie de la geosfera. Su formación es un proceso dinámico muy lento que comienza con la meteorización mecánica y química de las rocas, controlada esencialmente por la energía solar – que regula el ciclo del agua y aporta los nutrientes a los sistemas vivientes – y por circunstancias locales favorables y propiedades intrínsecas de las rocas – como la topografía y la permeabilidad respectivamente –. Tras un largo periodo de meteorización, y bajo condiciones climáticas estables, el suelo puede alcanzar su equilibrio (Galán Huertos & Romero Baena, 2008).

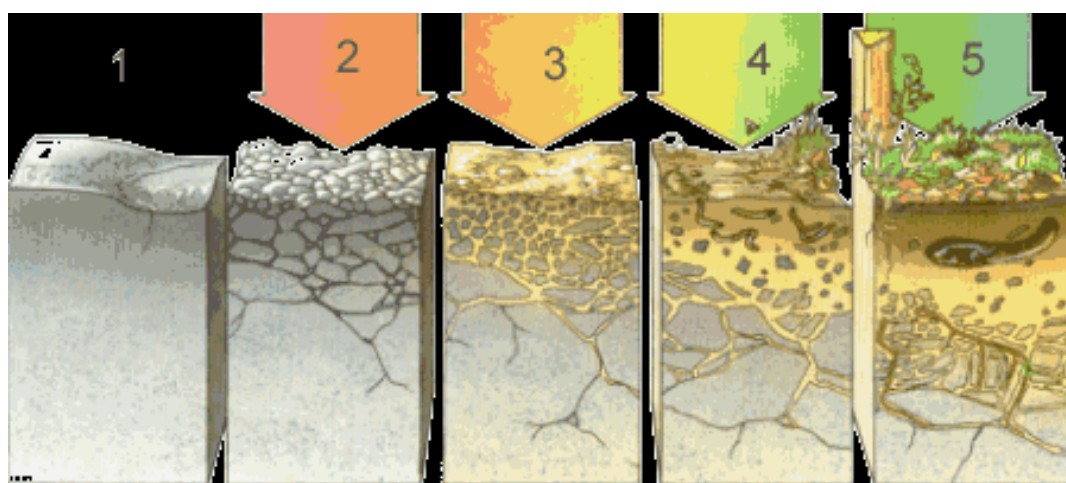


Ilustración 9. Proceso de formación del suelo. 1-Roca madre; 2-Acción mecánica (cambios de temperatura, hielo, etc.); 3-Acción química del agua y de sus sales minerales; 4-Acción de los seres vivos; 5-Acción conjunta de todas las materias orgánicas e inorgánicas (Yepes & Pulgarín, 2021).

Cuando uno de los parámetros del sistema varía, el equilibrio se rompe, pudiendo llegar a producirse la degradación del suelo, la cual se define como el “proceso degenerativo que reduce la capacidad actual o futura de los suelos para seguir desempeñando sus funciones características”. Puede producirse tanto por causas naturales como antrópicas, y de forma general distinguimos dos tipos de procesos de degradación del suelo: aquellos que producen el desplazamiento de las partículas del suelo (como la erosión por agua y viento), y aquellos que originan una degradación in situ del terreno (como la compactación o la acidificación) (Yepes & Pulgarín, 2021).

Dentro de los procesos de degradación in situ, la presencia en los suelos de concentraciones nocivas de algunos elementos químicos y compuestos (contaminantes) forma un tipo especial de degradación denominado contaminación. El contaminante está siempre en concentraciones mayores de las habituales (anomalías) y en general tiene un

efecto adverso sobre algunos organismos. Pueden ser de origen geogénico – proceden de la propia roca madre en la que se formó el suelo, de la actividad volcánica o de la alteración natural de mineralizaciones – o antropogénico – se producen por los residuos peligrosos derivados de actividades industriales, agrícolas, mineras, etc. y de los residuos sólidos urbanos –.

La toxicidad de un elemento o compuesto químico es la capacidad que tiene ese material de afectar adversamente alguna función biológica. Cuando los contaminantes se encuentran en forma más o menos soluble, pueden abandonar el suelo y pasar a los organismos, en el caso de que dichos contaminantes sean bioasimilables. En concreto, la posibilidad de que un elemento, ya sea contaminante o no, quede libre y pase a solución desde un suelo se denomina disponibilidad. Por lo tanto, podemos definir la biodisponibilidad como el grado de libertad en el que se encuentra un elemento o compuesto de una fuente potencial, para ser incorporado a un organismo mediante ingestión o adsorción.

La biodisponibilidad de un elemento depende de la forma química y física en la que se encuentra en el medio, y de la capacidad de los organismos para absorberlo o ingerirlo. Estos elementos pueden ser acumulados en el organismo hasta cinco órdenes de magnitud mayores que la concentración del medio donde vive y, a pesar de que su efecto suele ser negativo, también pueden ser indiferentes para un organismo específico.

El suelo actúa generalmente como una barrera protectora de otros medios más sensibles evitando en gran parte la biodisponibilidad de contaminantes. Sin embargo, esta capacidad depuradora de un suelo depende de diferentes factores como los contenidos en materia orgánica, pH, permeabilidad, actividad microbiana, textura, etc., por lo que el efecto que provocará uno o varios contaminantes será diferente en cada suelo. Además, los contaminantes pueden hallarse en seis formas diferentes - partículas, películas líquidas, adsorbidos, absorbidos, disueltos en el agua intersticial de los poros y como fases sólidas en los poros-, siendo diferente el comportamiento del contaminante para cada una de ellas, ya que la forma en la que se halle dicho contaminante influirá también en su movilidad (Galán Huertos & Romero Baena, 2008).

2.2.2. CONTAMINACIÓN POR METALES PESADOS

El término “metal pesado” puede ser definido de diversas formas. Una de ellas define metal pesado como aquel elemento químico comprendido entre 63.55 uma (Cu) y 200.59 uma (Hg); otra se refiere a los metales pesados como aquellos de densidad superior a 5 g/cm³, y la última clasificación referida al número atómico incluye a aquellos cuyo número atómico es superior a 20, excluyendo metales alcalinos y alcalinotérreos. Los metales pesados son identificados como elementos altamente tóxicos, sin embargo, no todos los elementos pertenecientes a este grupo son tóxicos en concentraciones normales, siendo algunos necesarios para el ser humano. (Acosta et al., 2017).

La serie de metales pesados más conocidos por su tendencia a causar graves problemas medioambientales son el mercurio (Hg), el plomo (Pb), el cadmio (Cd) y el talio (Tl), el cobre (Cu), el zinc (Zn) y el cromo (Cr). Generalmente, a pesar de no clasificarse dentro de este grupo, al hablar de contaminación por metales pesados se incluye a otros elementos tóxicos ligeros como el berilio (Be) o el aluminio (Al), y a algún metaloide como el arsénico (As) (MITECO, 2021). Por lo tanto, a efectos prácticos, en estudios medioambientales se considerará con especial interés *todo elemento metálico o metaloide, de mayor o menor densidad, que aparece comúnmente asociado a problemas de contaminación* (Acosta et al., 2017).

La peligrosidad de estos contaminantes reside en que no pueden ser degradados ni química, ni biológicamente, además de tender a bioacumularse y a biomagnificarse (se acumulan en los organismos vivos alcanzando concentraciones que aumentan a medida que ascendemos en la cadena trófica). Respecto a su efecto en la salud humana, la contaminación por metales pesados ha producido infinidad de efectos físicos, como dolores crónicos, problemas sanguíneos, etc., y efectos psíquicos (ansiedad, pasividad, etc.) (MITECO, 2021).

2.2.3. AFECCIÓN DEL SUELO POR COBRE

El cobre (Cu) es un metal de transición cuya utilidad se debe a la combinación de sus propiedades químicas, físicas, mecánicas y eléctricas, así como a su abundancia (Lenntech, 2021a). Este metal rojizo ocurre naturalmente en las rocas, el agua, los sedimentos, y en niveles bajos en el aire, presentando una concentración promedio en la corteza terrestre de aproximadamente 50 ppm. En bajas concentraciones es un elemento

esencial en la dieta de todos los organismos, pero niveles más altos pueden producir efectos tóxicos.

El cobre puede entrar al medio ambiente a través de liberaciones desde minas de cobre y otros metales, así como desde fábricas que manufacturan o utilizan cobre metálico o compuestos de cobre. También puede emitirse al medio desde vertederos, agua residual doméstica, la combustión de desperdicios y combustibles fósiles, la producción de madera, la producción de abonos de fosfato y fuentes naturales tales como vegetación en descomposición, volcanes, incendios forestales, etc.

Cuando el cobre, tras ser liberado, entra en contacto con el suelo, éste puede adherirse fuertemente a la materia orgánica y a distintos componentes del mismo, como la arcilla, situados en las capas superficiales, siendo por tanto su movilización no muy extensa. En cambio, cuando el cobre y sus compuestos son liberados y entran en contacto con el agua, éste se disuelve, pudiendo ser transportado en el agua superficial como cobre libre, coloidal o unido a los sólidos en suspensión, siendo el último caso más probable. Además, algunos de los compuestos solubles de cobre pueden acceder al agua subterránea o ser depositados eventualmente en los sedimentos de ríos, lagos y estuarios. El cobre también es transportado por el viento en forma particulada (ASTDR, 2021).

En general, cuando se libera cobre al ambiente, éste se convierte rápidamente en una forma estable, la cual no representa un riesgo para el medio ambiente y no se acumula en los organismos ni es bioacumulado a través de la cadena alimentaria. Sin embargo, en forma de Cu iónico, puede representar un peligro directo o indirecto para los seres vivos.

Respecto a sus efectos sobre la salud humana, los seres humanos pueden estar expuestos al cobre a través del aire (inhalación de partículas), la comida (por ejemplo, vegetales cultivados en suelos contaminados), el agua, o por contacto de la piel con suelo, agua u otras sustancias que contengan este elemento. La exposición prolongada a cobre puede provocar irritación en nariz, boca y ojos, así como causar dolores de cabeza, mareos, náuseas y vómitos. En altas dosis, puede causar anemia, irritación estomacal e intestinal, e incluso daños en el hígado y el riñón (Acosta et al., 2017).

2.2.4. AFECCIÓN DEL SUELO POR ARSÉNICO

El arsénico (As) es un elemento químico semimetálico que se caracteriza por formar

compuestos tóxicos. Es un elemento difícil de obtener en estado puro y posee una misteriosa capacidad para cambiar su color, comportamiento, reactividad y toxicidad. Este comportamiento del arsénico es consecuencia de la configuración electrónica y propiedades de unión, las cuales dan lugar a una variedad de especies acuosas, gaseosas y minerales (O'Day, 2006).

Este metaloide aparece de forma natural en las rocas combinado con azufre y metales como Mn, Fe, Co, Ni, Ag o Sn. En especial la arsenolita, As_4S_6 , se encuentra como producto de la alteración debida a los agentes atmosféricos de otros minerales de arsénico, y también se recupera de la extracción de Ni, Cu y Sn (Lenntech, 2021b).

Por otro lado, el arsénico puede ser encontrado de forma natural en el suelo en pequeñas concentraciones, pudiendo entrar en el aire y agua. A pesar de que la movilidad del arsénico en suelos aumenta a medida que asciende el pH, muchos de los compuestos de As se adsorben fuertemente a los coloides del suelo y por tanto solo son transportados cortas distancias a través de aguas subterráneas y superficiales (Acosta et al., 2017).

El ciclo del arsénico ha sido ampliado como consecuencia de la interferencia humana y debido a esto, grandes cantidades de arsénico terminan en el ambiente y en organismos vivos. Este elemento no puede ser destruido una vez que este ha entrado en el ambiente, por lo que esas cantidades generadas por la actividad antrópica pueden movilizarse y causar efectos sobre la salud de los humanos y los animales en muchos emplazamientos (Lenntech, 2021b).

Respecto a sus efectos sobre la salud, el arsénico es uno de los elementos más tóxicos, y los humanos pueden ser expuestos al él a través de la comida, el agua, el aire y el contacto de la piel con suelo o agua que lo contengan. En la actualidad, se sabe con certeza que el arsénico se vincula con enfermedades de varios tipos, como son irritación de estómago e intestinos, disminución en la producción de glóbulos rojos y blancos, cambios en la piel, irritación de los pulmones, pérdida de la resistencia a infecciones, perturbación en el corazón y daño del cerebro. Además, una dosis significativa de arsénico puede aumentar notablemente las posibilidades de desarrollar cáncer – especialmente cáncer de piel, pulmón, vejiga o riñón –, así como causar infertilidad y abortos en mujeres.

Cabe destacar que la toxicidad del arsénico es mucho mayor en el caso del arsénico inorgánico, ya que puede llegar a dañar el ADN. El arsénico orgánico no eleva las probabilidades de sufrir cáncer ni daña el ADN, pero la exposición a dosis elevadas puede

causar numerosos efectos sobre la salud humana, como por ejemplo la lesión de nervios o dolores de estómago.

La exposición al arsénico es un fenómeno global, y con frecuencia se descubren nuevas poblaciones expuestas a dicho elemento, convirtiéndose en un serio problema en la actualidad. El arsénico es probablemente el contaminante ambiental responsable de los mayores riesgos de morbilidad y mortalidad en todo el mundo, tanto por su toxicidad como por la cantidad de personas expuestas. A diferencia de otros contaminantes químicos que se encuentran en lugares limitados o en áreas restringidas alrededor de una fuente puntual, se han identificado niveles peligrosamente altos de arsénico en muchos suministros de agua en todo el mundo. Además, en algunas áreas afectadas, como India, Bangladesh, Taiwán y posiblemente China, el tamaño de las poblaciones expuestas es muy grande (Hopenhayn, 2006). En la siguiente imagen se puede observar un mapa del mundo donde están señaladas las zonas de alta concentración de arsénico:

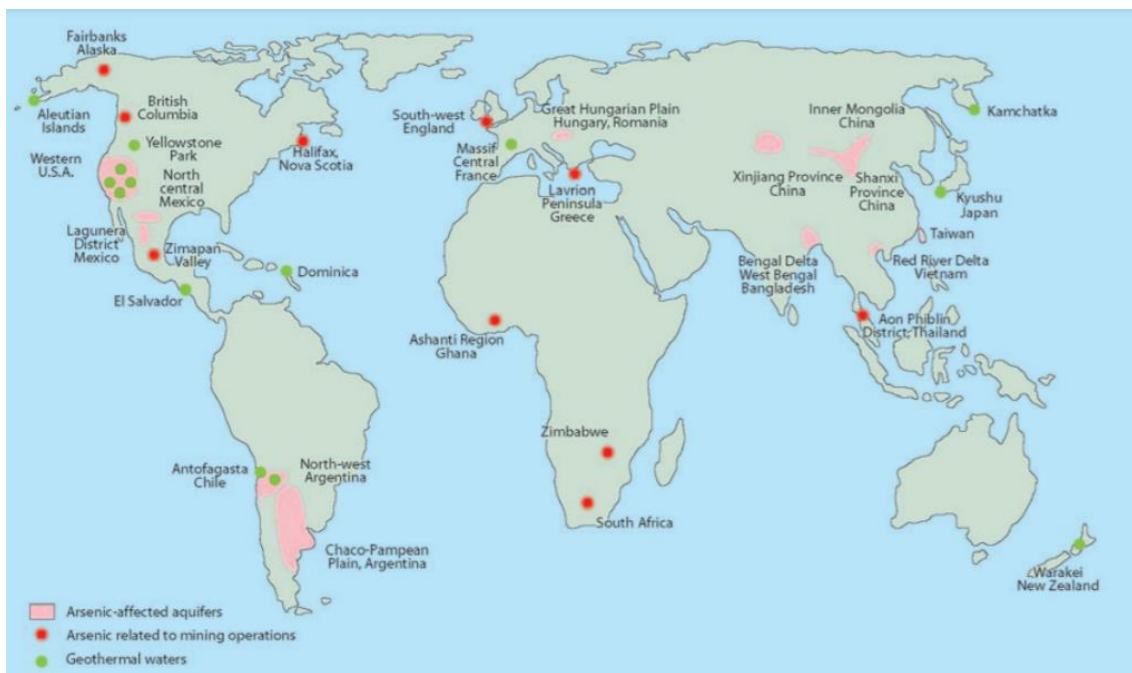


Ilustración 10. Mapa mundial que muestra las áreas conocidas con concentraciones relativamente altas de arsénico. Las zonas rosas representan acuíferos afectados, los puntos rojos las zonas con arsénico relacionado con operaciones mineras, y los puntos verdes aguas geotérmicas afectadas (Vaughan, 2006).

3. ZONA DE ESTUDIO

3.1. LOCALIZACIÓN Y ACCESOS

La mina Tres Amigos está situada en el municipio Polentinos, a poco más de dos kilómetros al sur de San Salvador de Cantamuda, en Palencia, tal y como se observa en las siguientes imágenes:

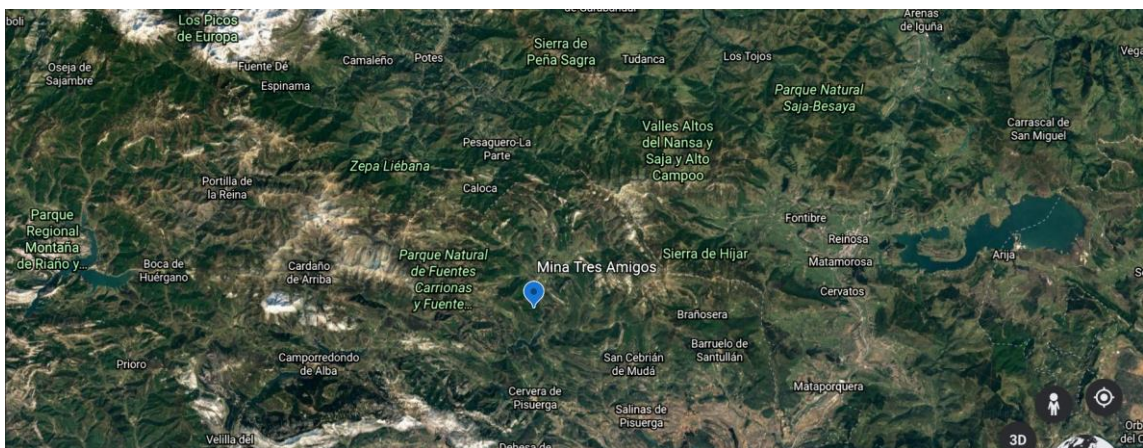
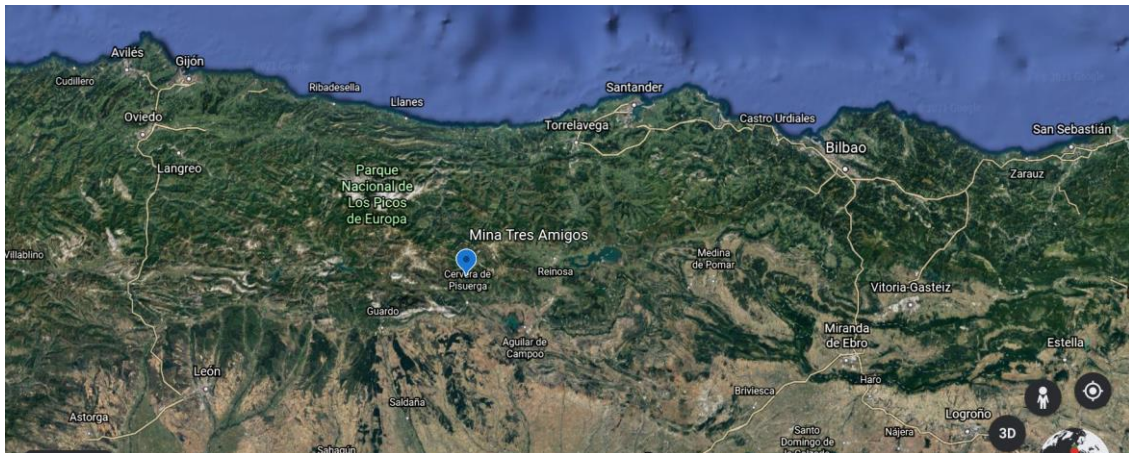


Ilustración 11. Localización de la mina Tres Amigos (Google Earth, 2021).

Partiendo de la Escuela de Minas, Energía y Materiales (Calle de la Independencia, 13, 33004 Oviedo, Asturias) existen tres posibles rutas, entre las cuales seleccionamos aquella de menor distancia y, en principio, menor duración. Para llegar a la zona de estudio se toma la A-64 (Autovía Oviedo-Villaviciosa) dirección Santander y, a la altura de Villaviciosa, se continúa por la A-8 (Autovía del Cantábrico). A continuación, desde la A-8 se toma la salida 272 hacia la vía N-621 (Carretera Nacional 621). Se continúa por la N-621 en dirección a Potes, durante unos 37 km. A la altura de la localidad de Ojeda (1 km antes de llegar a Potes), se abandona la N-621 y se toma la vía CA-184 en dirección a Cervera de Pisuerga. Tras 25 km sin desviarse, y coincidiendo con el cambio de

provincias, nos incorporamos a la vía C-627, que tras 2 km nos lleva al punto más alto del recorrido: el puerto de Piedrasluengas (1357 m). Seguiremos por la C-627 en suave descenso, ya en la cuenca del Duero, y tras 15 km se toma un desvío a la derecha, en dirección a Polentinos, a la altura del embalse de La Requejada. Tras pasar el puente, se debe dejar el vehículo y tomar una pista forestal, a pie, que parte en dirección norte. Tras recorrer 1,5 km por esta pista, poco después de su cruce con el arroyo de Parrazales, existe un cruce en el que se debe seguir el ramal oeste, que es hacia cotas superiores. Tras 500 m de camino, llegaremos a las labores a cielo abierto, que son el punto más alejado de la zona de estudio. Si en el ramal anterior tomamos el camino descendente, bajaremos casi hasta el nivel del pantano y encontraremos las antiguas instalaciones metalúrgicas tras caminar unos 250 m.

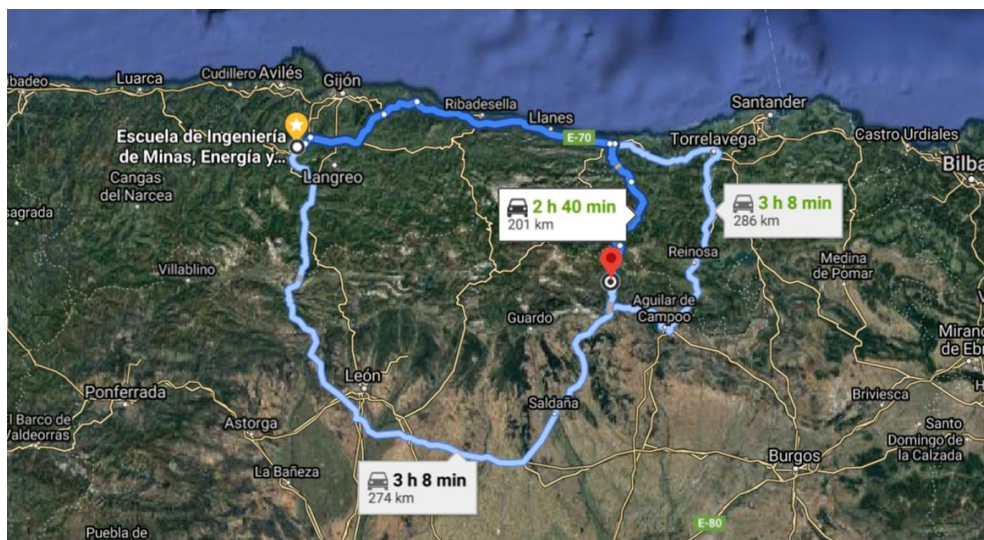


Ilustración 12. Posibles rutas en coche desde la Escuela de Minas hasta la zona de estudio (Google Maps, 2021).

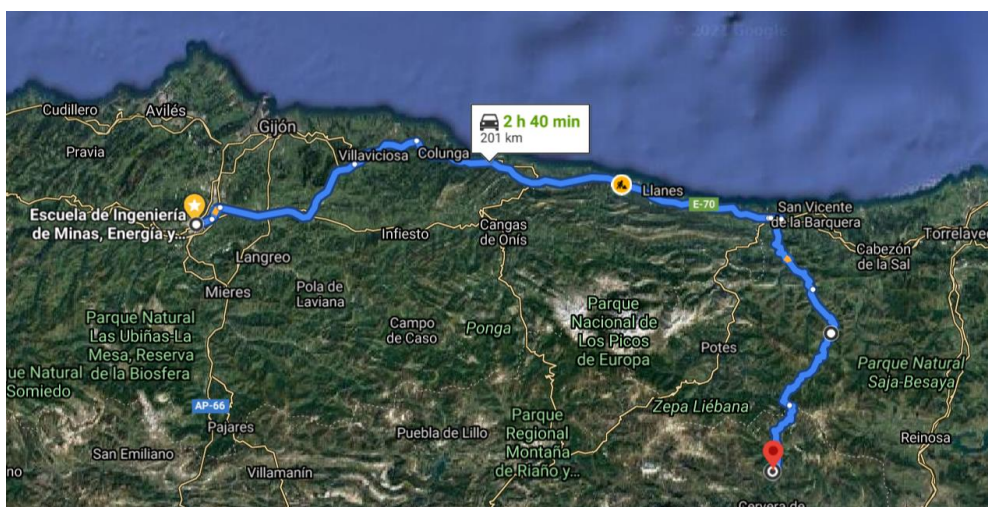


Ilustración 13. Recorrido en coche desde la Escuela de Minas hasta la zona de estudio (Google Maps, 2021).



Ilustración 14. Início de la pista a pie (Google Earth, 2021).

La antigua mina ocupa una extensión de terreno considerable en la que, actualmente, está muy presente la vegetación. En la proximidad de las labores de Tres Amigos se sitúa un socavón de 700 m que, con dirección este, alcanzaba el lavadero situado en la orilla del río Pisuerga (su trazado no ha sido posible verificarlo en el reconocimiento de campo). Las instalaciones contaban también varias escombreras, tal y como se puede observar en las siguientes imágenes:

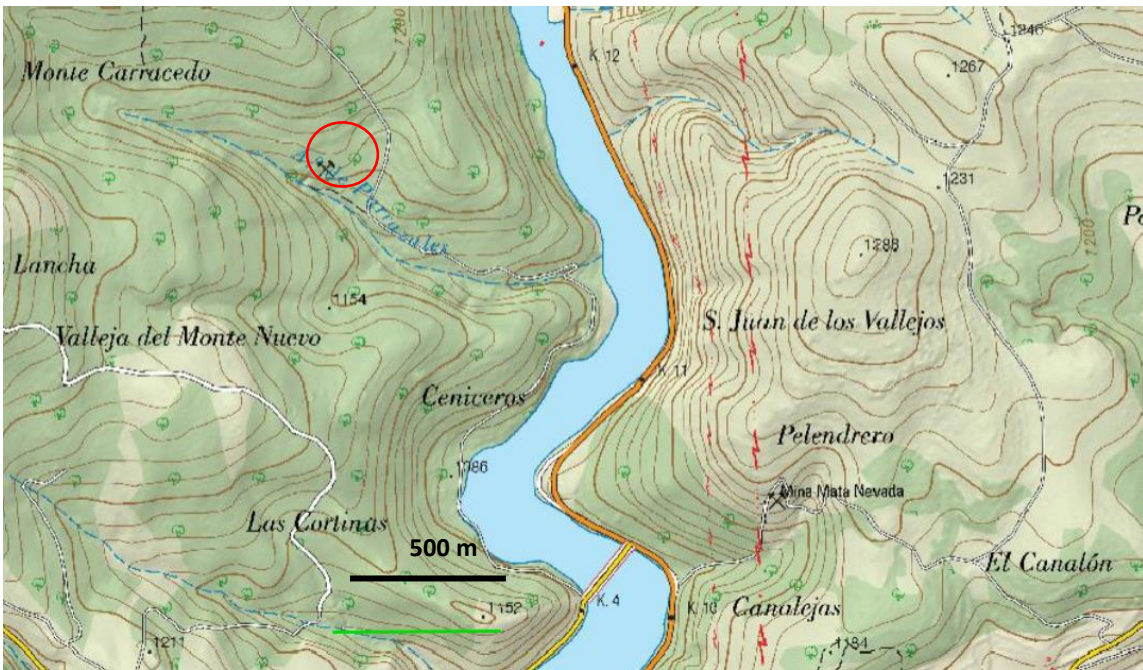


Ilustración 15. Mapa topográfico donde aparece la mina Tres Amigos (Fototeca Digital, 2021).



Ilustración 16. Imagen satélite de la Mina Tres Amigos. Las zonas en rojo corresponden a las escombreras. La línea discontinua indica que hay varias escombreras de pequeño tamaño, inconexas, en el área que se rodea (Google Earth, 2021).



Ilustración 17. Imagen satélite de la Mina Tres Amigos. Las zonas en rojo corresponden a las escombreras, en amarillo la zona de extracción de mineral y en verde las instalaciones metalúrgicas (Fototeca Digital, 2021).



Ilustración 18. Vuelo americano serie B (1956-1957). Las zonas en rojo corresponden a las escombreras, en amarillo la zona de extracción de mineral y en verde las instalaciones metalúrgicas (Fototeca Digital, 2021).



Ilustración 19. Fotografía de las labores mineras abandonas.



Ilustración 20. Fotografía del socavón de la mina.



Ilustración 21. Fotografía del interior del socavón de la mina. Nótese los tonos verdes de los carbonatos de Cu y violáceos de los óxidos de Fe.



Ilustración 22. Fotografía de una de las escombreras de la mina.

3.2. HISTORIA MINERA

Al tratarse de una explotación de mediados del siglo XIX a mediados del siglo XX no existen muchas referencias históricas de la misma. Pueden citarse unos documentos elaborados por la Sociedad de Investigación y Explotación Minera de Castilla y León S.A. (SIEMCALSA) sobre el proyecto Estalaya, localizado en los alrededores de la localidad palentina homónima. La información recogida en dichos documentos se expone a continuación.

SIEMCALSA es actualmente la titular de los derechos mineros del P.I. Estalaya (N.º 3.570) que se solicitó el 21 de febrero de 2013 sobre una superficie de 80 cuadrículas mineras, recibiendo su otorgamiento el 2 de diciembre de 2013. Las mineralizaciones de esta zona son skarns Cu-Au que fueron explotados entre 1864-1909 y posteriormente reabiertas por sus altos contenidos en arsénico entre 1942-1961. Fueron investigadas inicialmente por BP Minera España entre 1984-1990 y en junio de 1990 cambia la titularidad de los permisos a Riomin Exploraciones S.A. que continúa la investigación iniciada por BP hasta 1992. En 1992 Rio Narcea Gold Mines solicita los derechos mineros mediante concurso, siéndoles otorgados en 1993 y manteniéndolos hasta 2001.

De las tres minas más importantes – Tres Amigos y Consuelo en el Sector de Carracedo, y Mata Nevada en el Sector de Estalaya – la primera es la de mayor desarrollo minero, con labores subterráneas que tenían un frente de 60 m en el nivel con más mineral y 5 niveles de explotación (100 m de desarrollo vertical). En el piso 3 (-60 m) existe un socavón transversal de 700 m de longitud por donde se extraía el mineral y se hacía el desagüe (SIEMCALSA, 2021).

En 2014 SIEMCALSA desarrolló diversas labores de investigación minera en el proyecto “Estalaya”. El objetivo del proyecto era evaluar el potencial de los depósitos de oro-cobre vinculados a los skarns de Carracedo y Estalaya, para valorar la viabilidad de una futura reapertura. Las labores realizadas en el proyecto incluyeron la recuperación y digitalización de toda la documentación existente sobre las diferentes épocas de explotación e investigación, una campaña de calicatas que totalizan algo más de 400 m y en la que se han recogido 132 muestras para análisis químico, además de diversos trabajos de cartografía geológico-minera.

La investigación realizada hasta el momento incluye diversas cartografías geológico-mineras (E.1:10.000; 1:2.500 y 1:1.500), geoquímica de suelos (284 muestras),

geoquímica de arroyos (88 muestras), geofísica (magnetometría y VLF-EM), muestreos litogeoquímicos y de labores mineras accesibles (472 muestras), calicatas (27 calicatas; 2.306 m; 358 muestras) y sondeos mecánicos con recuperación de testigo (6 sondeos; 909 m; 362 muestras) con resultados interesantes, especialmente para oro (SIEMCALSA, 2014).

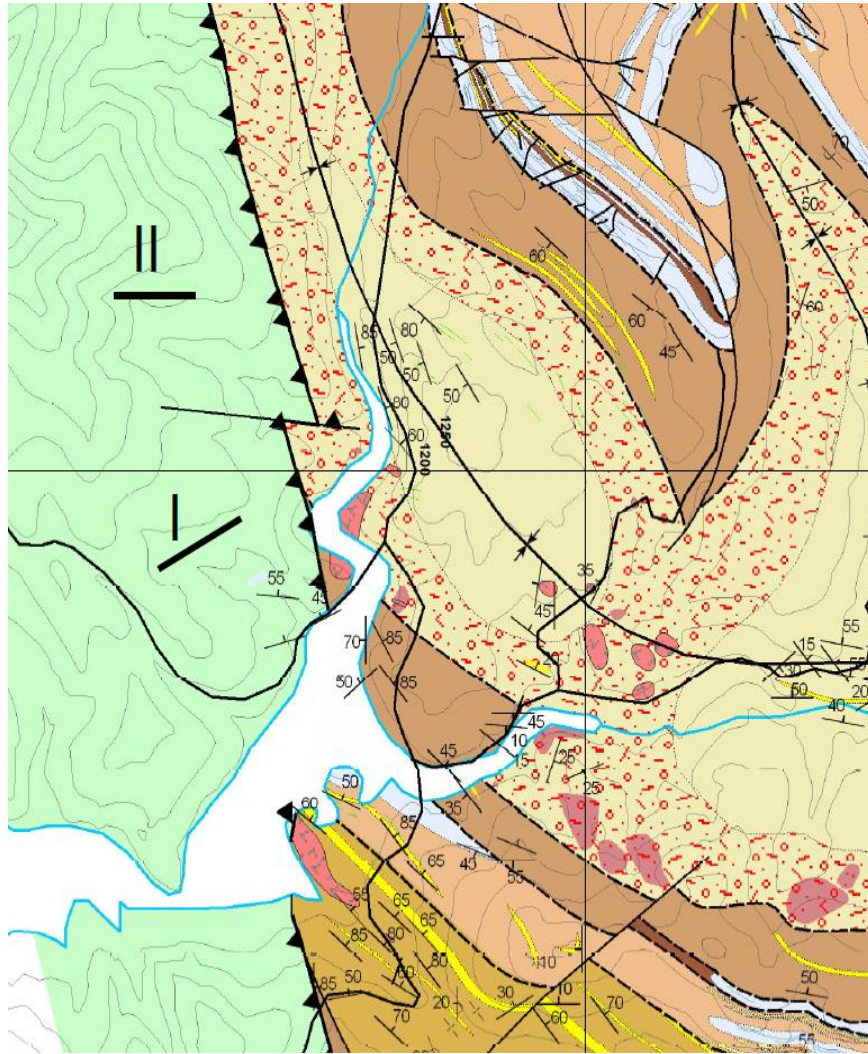
La información existente en el momento de publicación de estos documentos no era suficiente para realizar una estimación de recursos. Sin embargo, los resultados obtenidos en las investigaciones realizadas indicaban la existencia de mineralizaciones auríferas muy interesantes y con gran potencial. No existen documentos más actuales sobre esta investigación.

3.3. CONTEXTO GEOLÓGICO

Los indicios mineros de tipo skarn² del área de Carracedo tienen un gran interés metalogénico, debido a que estos constituyen una de las pocas manifestaciones de mineralizaciones relacionadas directamente con la actividad plutónica existente dentro del conjunto de la Cordillera Cantábrica. Al norte de la provincia de Palencia, en la comarca de la Pernía, aparecen varios apuntamientos plutónicos, alguno de los cuales ha dado lugar a este tipo de mineralizaciones.

Entre estos apuntamientos plutónicos destaca el skarn de Carracedo, situado muy cerca de la localidad de San Salvador de Cantamuda, aproximadamente 12 km al norte de Cervera de Pisuerga. Tanto la mina Tres Amigos como el resto de la zona estudiada están situadas en el borde oeste de la hoja nº 107, Barruelo de Santullán del M. T. N. a escala 1:50.000 (Martín Izard & Palero Fernández, 1986).

² Los depósitos tipo skarn son yacimientos de reemplazamiento metasomático (también llamados metamórficos hidrotermales, metamórficos ígneos, metamórficos de contacto, pirometasomáticos), en los que ha habido un intercambio de fluidos entre la fracción residual de un magma de quimismo intermedio o ácido y una roca carbonatada. La mineralización metálica asociada puede ser de W, Cu, Zn, Pb, Sn, Fe-Ca o Au-Ag, siendo la roca encajante típicamente secuencias calcáreas (calizas y/o dolomías) (Geoaprendo, 2021).



LEYENDA

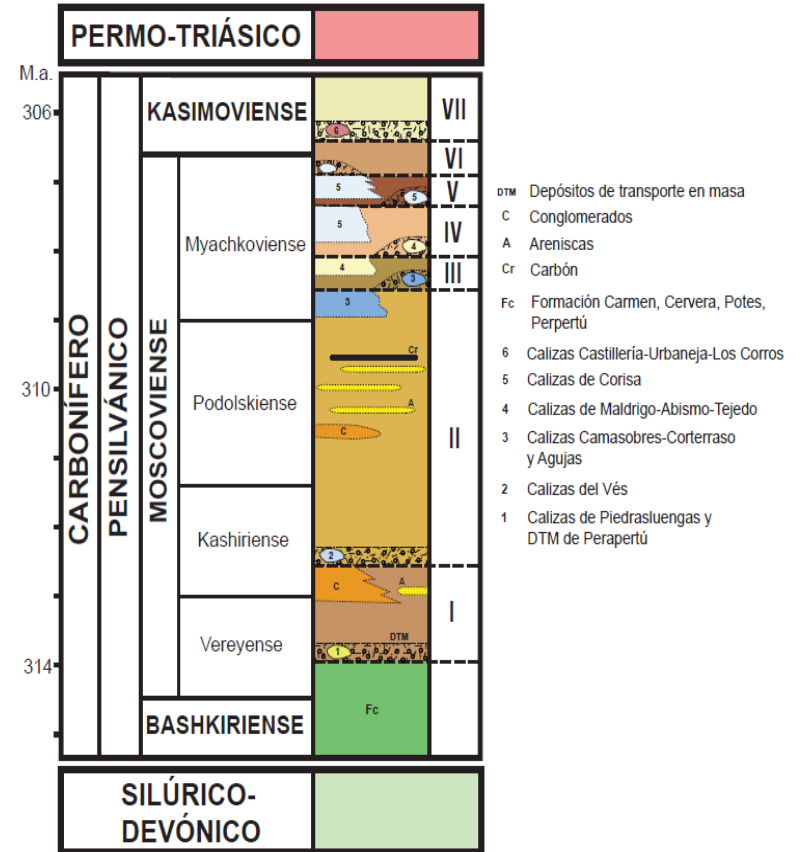


Ilustración 23. Cartografía geológica de la zona de estudio (Martín, 2014)

3.3.1. ESTRATIGRAFÍA

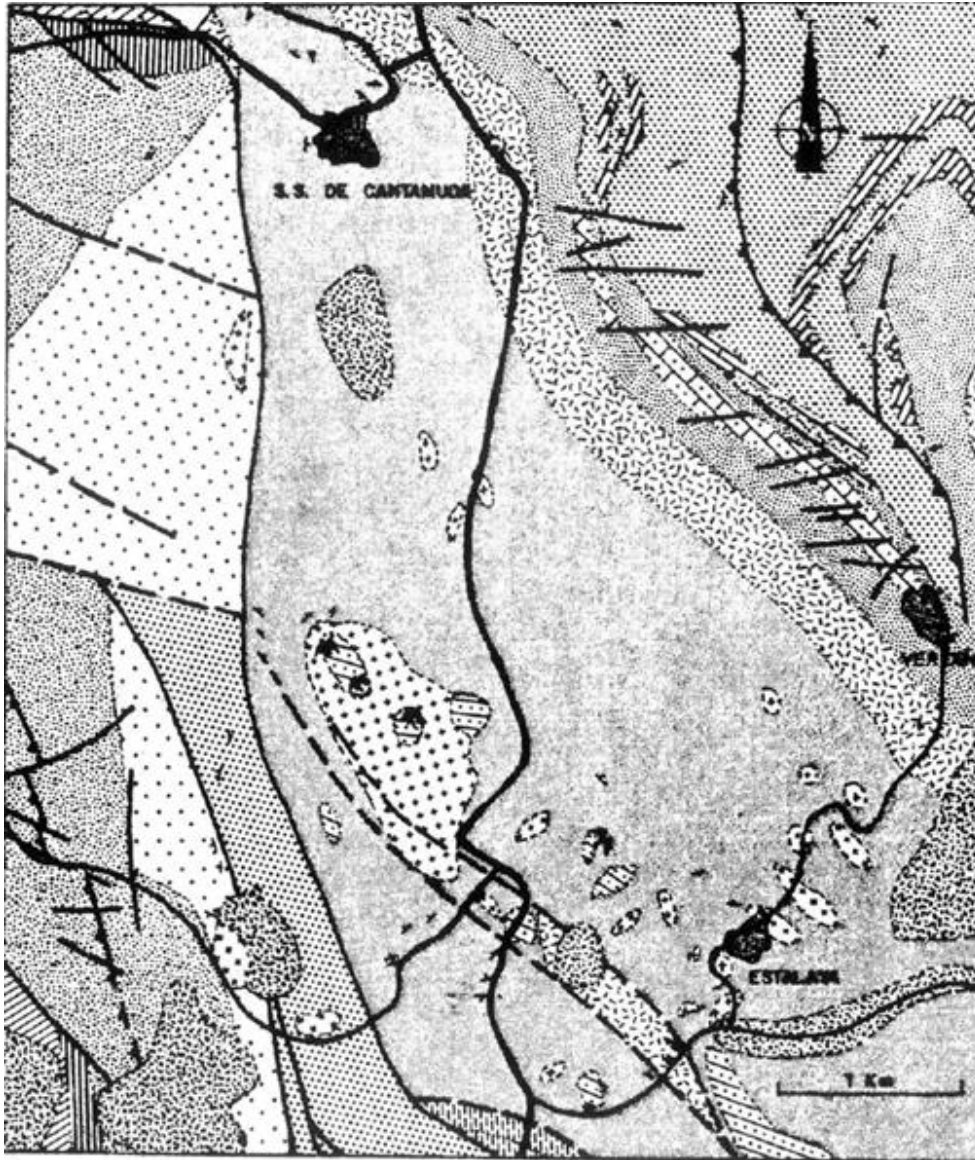
Los sedimentos más antiguos que afloran en el área de estudio, localizados en la parte occidental, pertenecen al Ordovícico y Silúrico. Los afloramientos pertenecientes al Ordovícico constituyen la denominada formación Robledo (Ambrose, 1972), de edad dudosa, constituida por cuarcitas y areniscas que cabalgan sobre Devónico en la esquina noroeste del mapa. Por otro lado, el Silúrico está formado en su base por areniscas y pizarras oscuras, a las que siguen hacia el techo cuarcitas y pizarras arenosas. Comprende las formaciones denominadas Arroyavacas y Carazo (Ambrose, 1972). Por otro lado, en la zona estudiada son escasos los afloramientos devónicos, constituidos por calizas tableadas y margas muy ricas en restos fósiles. Estos afloramientos corresponden a la formación Lebanza, datada como Gediniense superior - Siegeniense medio por (Binnekamp, 1965).

En la zona de Carracedo, las rocas hasta ahora descritas se encuentran en contacto por falla con formaciones más modernas del Westfaliense D y Estefaniense. Por orden cronológico, de más antigua a más moderna dichas formaciones son:

- Formación Vegaño (Westfaliense D). Definida por (Van de Graaff, 1971) esta formación, que aflora en la parte noroeste, está principalmente constituida por pizarras y areniscas, con calizas a techo, además de alguna capa de carbón de poca importancia. Van de Graaff interpreta esta formación como facies deltaicas depositadas en un mar somero, con variaciones laterales de facies producidas por cambios en la distribución de los aportes. Los intervalos hulleros corresponderían a zonas emergidas de la cuenca.
- Formación Caliza Intermedia o de Castillería (Westfaliense D). Definida por (Van Ginkel, 1972) y (Wagner & al., 1973), esta formación aflorada en el borde sur de la zona estudiado se trata de depósitos condensados formados en una plataforma carbonatada que estaría situada al lado Este de la gran falla sin-sedimentaria conocida con el nombre de Falla de Los Llazos. Al lado Oeste se depositó la formación Ojosa, formada por lutitas turbidíticas y derrubios calizos, la cual no aflora en los alrededores de la mina.
- Formación Verdeña (Cantabriense). Esta formación constituida por calizas, pizarras y margas, aflora en la parte nororiental. Se trata de depósitos formados

en una plataforma carbonatada tras finalizar los movimientos de la falla de los Llazos.

- Formación San Salvador (Cantabriense). Interpretada según trabajos del IGME como depósitos de aguas muy someras, aflora en la zona central del área y está formada por areniscas, pizarras y capas de carbón.
- Formación Brañosera (Cantabriense superior). Es la formación que aflora con mayor extensión en la zona y tiene un especial interés, pues es en ella donde encajan las mineralizaciones estudiadas. En los alrededores de la mina afloran pizarras, areniscas con huellas fósiles y calizas, las cuales están marmorizadas en esta parte. Los afloramientos calizos aparecen aislados y sin aparente correlación entre ellos, por lo que pueden ser interpretados como bloques de tipo olistolítico. Es también muy frecuente en esta formación la presencia de alternancias decimétricas de pizarras y areniscas con granoselección y laminación paralela y cruzada que se pueden interpretar, con ciertas reservas, como turbiditas (Martín Izard & Palero Fernández, 1986).



ESQUEMA GEOLOGICO DE LOS ALREDEDORES DE S. SALVADOR DE CANTAMUDA

LEYENDA

	FORMACION BRAÑOSERA		FORMACION ARROYAVACAS
	II SAN SALVADOR		II CARAZO
	II VERDEÑA		II ROBLEDO
	II OJOSA		II LEBANZA
	II CALIZAS INTERMEDIAS		ROCAS INTRUSIVAS
	II VERGAÑO		PLIO - CUATERNARIO
	II ABADA		

SIMBOLOGIA

	Contacto concordante		Fractura supuesta
	II discordante		Mineralización de tipo Skarn
	Fractura		Dirección y buzamiento de S ₀
	Falla inversa y cobalgamiento		II " " de S ₁

Ilustración 24. Esquema geológico de los alrededores de San Salvador de Cantamuda (Martín Izard & Palero Fernández, 1986).

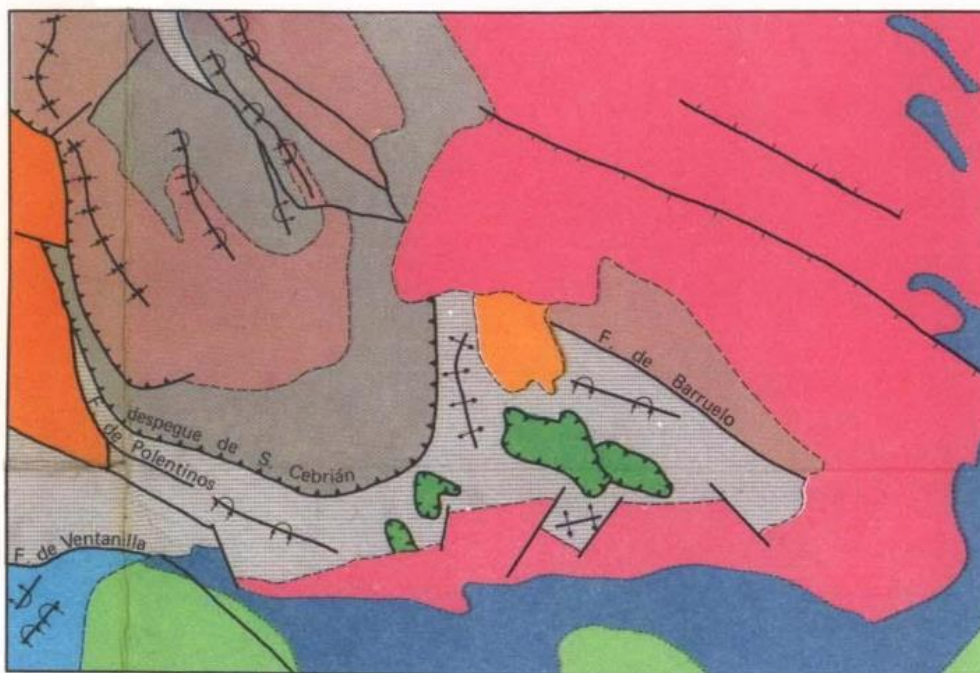
3.3.2. TECTÓNICA

La estructura tectónica de la región está caracterizada por la actuación de tres fases de deformación principales, la Palentina, la Astúrica y una posible Urálica, las cuales dieron lugar a discordancias fuertemente angulares. Estas deformaciones tuvieron lugar en un nivel cortical muy alto, como lo demuestra la ausencia casi total de esquistosidad, y las estructuras generadas por estas tres fases varían desde pliegues isoclinales o casi isoclinales, a pliegues abiertos formados por movimientos gravitatorios (IGME, 1977).

La primera fase de deformación es la Palentina, la cual originó pliegues isoclinales y mantos en el Westfaliense B. Tras los movimientos verticales de las fallas de Polentinos y los Llazos, se produjo la deformación Astúrica, segunda fase de plegamiento importante, que dio lugar a un plegamiento generalizado con pliegues isoclinales – o casi isoclinales – y fracturas importantes, como la falla de San Cebrián, presente en la zona estudiada. La presencia al norte de Carracedo, de un Pérmico discordante sobre el Carbonífero y de un Trias que está a su vez discordante sobre este último, indica la existencia de movimientos probablemente Urálicos.

Respecto a los alrededores de la mina, se pueden observar movimientos Palentinos en las formaciones silúricas y devónicas de la parte oeste. Además, en la zona este, se manifiesta la fase Astúrica, con la prolongación de la falla de San Cebrián y la de San Cristóbal (Martín Izard & Palero Fernández, 1986).

ESQUEMA TECTONICO



Escala 1:250.000



Ilustración 25. Esquema tectónico de Barruelo de Santullán (IGME, 1977).

3.3.3. ACTIVIDAD ÍGNEA

Las rocas que constituyen la mayor parte del complejo plutónico son cuarzodioritas piroxénico-anfibólicas y tonalitas. Las cuarzo-dioritas forman berrocales de grano medio, que ocasionalmente pueden presentar enclaves de rocas metasedimentarias. Están constituidas por plagioclasas, hornblenda, piroxenos, micas y cuarzo, y entre los accesorios más importantes se encuentran apatito, circón y esfena. Por otro lado, las tonalitas suelen aflorar en las zonas próximas a las mineralizaciones.

Por otro lado, cabe señalar que en el contacto entre los mármoles y las rocas ígneas se encuentra un dique de una roca verde que, al microscopio, aparece formada por grandes

crisales subidiomorfos de plagioclasas, hornblenda y piroxenos rodeados por una matriz de grano muy fino y formada también por plagioclasas y productos clorítico-serpentínicos. Por sus características, cabe pensar que este dique, que se ha introducido aprovechando el contacto entre las tonalitas y los mármoles, con los cuales tiene un contacto neto, pertenecería a una roca sub volcánica de carácter medio a básico (Martín Izard & Palero Fernández, 1986).

3.4. ESTUDIO MINERALÓGICO Y DE TEXTURAS DE LOS MATERIALES DE LAS ESCOMBRERAS

En este apartado se recogen algunas apreciaciones realizadas sobre la forma de ocurrencia de los principales minerales metálicos que se conservan en los fragmentos de roca de las escombreras, los cuales son el foco de contaminación del suelo. Para ello, se han realizado cinco secciones pulidas que, posteriormente, han sido estudiadas con el microscopio de reflexión. Los constituyentes metálicos principales observados en las secciones pulidas son dos, arsenopirita y calcopirita, que se encuentran en los casos más frecuentes, en íntima asociación. En la mayor parte de los casos en los que es posible realizar deducciones temporales, el carácter precoz de la calcopirita resulta evidente.

En líneas generales, la arsenopirita es más frecuente y aparece en cristales de tamaño muy grueso – en general superiores a 1 mm –, muy fracturados, con una textura superficial bastante oquerosa y, en ocasiones, estriada. Resulta también relativamente frecuente su disposición en bandas entre 1 y 5 mm de espesor, que se siguen de forma discontinua por toda la superficie de una probeta. Este aspecto se puede observar en la Ilustración 26. Su estado de conservación es bueno, presentando en muchos casos hábitos euhedrales³ – la Ilustración 27 es un ejemplo del carácter euhedral e idiomorfo⁴ de la arsenopirita –, aunque en algunas muestras resulta perceptible una modesta alteración generalmente a partir de las fracturas internas, que se traduce en la alteración posiblemente a escorodita – Ilustración 28 –.

³ Euhedral: se dice de aquel sólido cristalino que presenta las caras bien desarrolladas (Rubio Requena).

⁴ Idiomorfo: se aplica a un mineral que se presenta bajo la forma de un cristal perfecto o, al menos, limitado por caras cristalinas planas (Rubio Requena).



Ilustración 26. Cristales de arsenopirita de tamaño grueso.

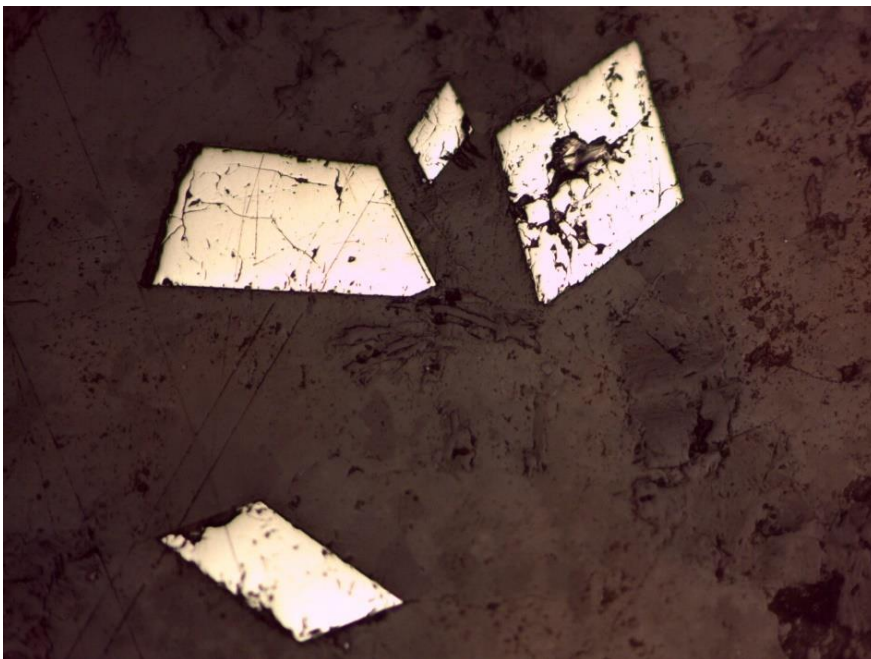


Ilustración 27. Arsenopirita de carácter euédral e idiomorfo.

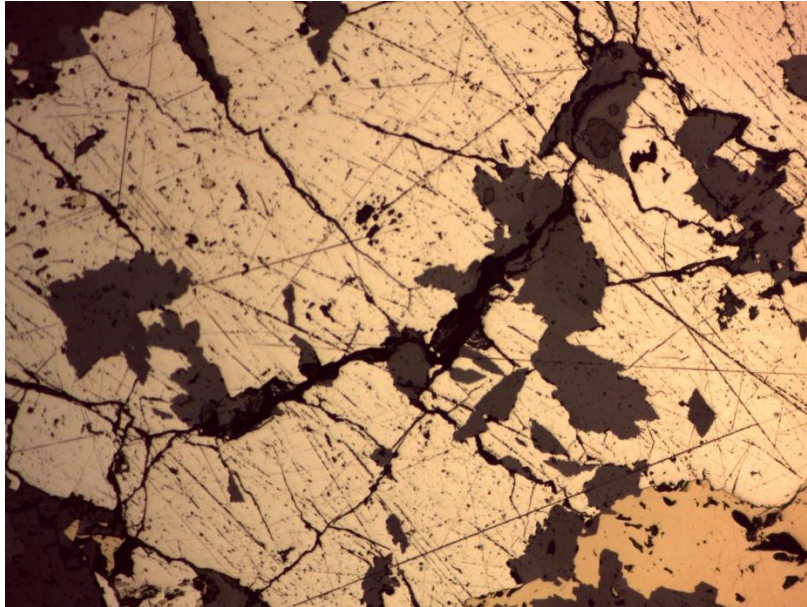


Ilustración 28. Alteración mediante fracturas internas de la arsenopirita.

Por otro lado, la calcopirita no es tan frecuente como la arsenopirita, pero sí es posible atribuirle los mismos rasgos citados para la arsenopirita: tamaño milimétrico, superficie oquerosa, y alteración en este caso algo más importante a minerales supergénicos de color grisáceo. En la Ilustración 29, calcosina, las líneas de alteración tienen espesores en torno a 25 μm , algo mayores que en arsenopirita.

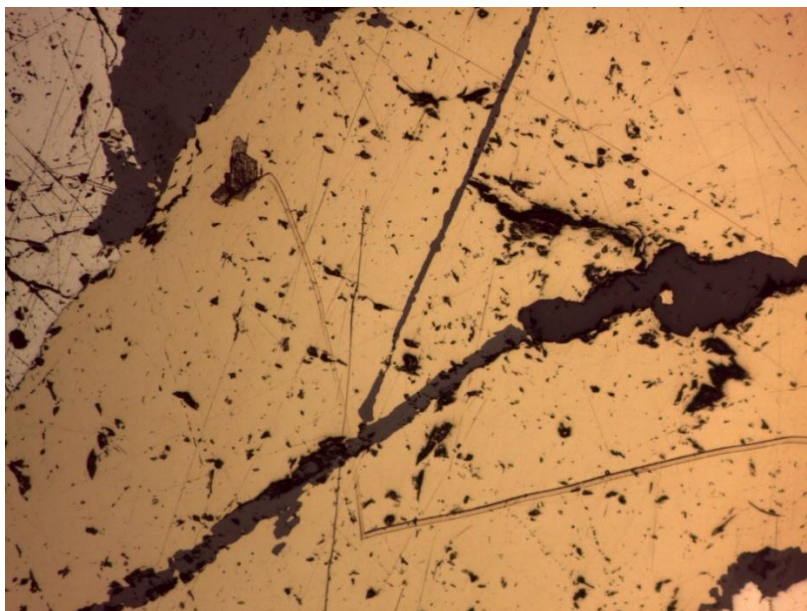


Ilustración 29. Alteración a minerales supergénicos (calcosina) de la calcopirita.

Aunque de forma escasa, la calcopirita en ocasiones presenta inclusiones minerales de otro constituyente de tono blanco, con una reflectividad alta, y hábitos hexagonales, que posiblemente sea pirita – Ilustración 30 –.



Ilustración 30. Inclusiones minerales en la calcopirita (posiblemente pirita).

La roca encajante es un carbonato cristalino, con multitud de espacios intercristal, en los que aparecen minerales que no es posible identificar por reflexión, de dureza mayor, muy probablemente silicatos. Los restos de sulfuros de muy pequeño tamaño corresponden, de forma mayoritaria, a la calcopirita – Ilustración 31 –.

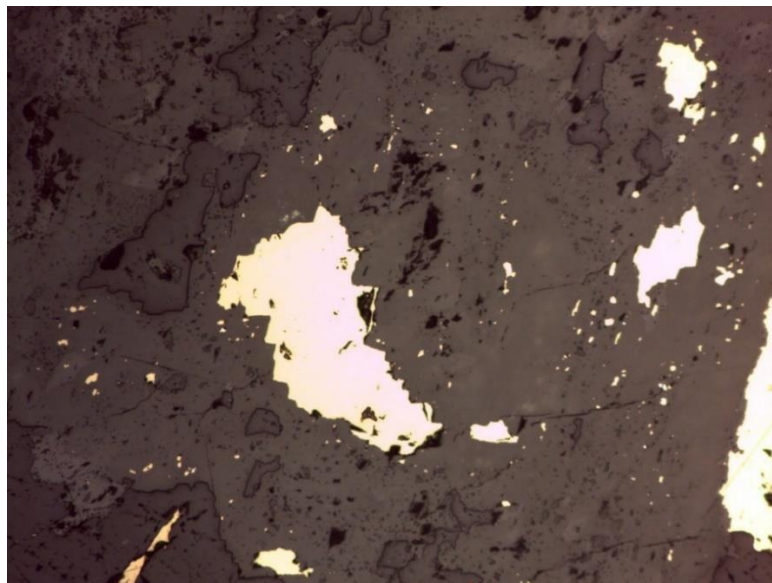


Ilustración 31. Roca encajante con multitud de espacios intercristal.

En alguna muestra, la alteración supergénica es más manifiesta, y la práctica totalidad de la calcopirita ha sido transformada en un sulfuro supergénico, muy probablemente calcosina a raíz de su tono grisáceo. El tamaño sigue siendo milimétrico – Ilustración 32 –

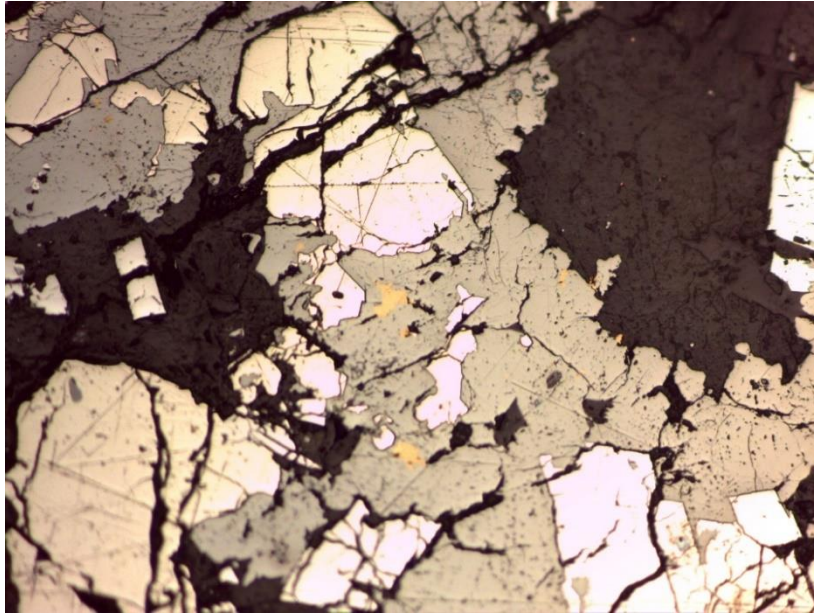


Ilustración 32. Alteración supergénica de la calcopirita en sulfuro supergénico.

Resulta muy evidente la mayor susceptibilidad a la meteorización de la calcopirita, ya que las zonas en las que se observa este fenómeno, la arsenopirita se encuentra muy poco alterada – Ilustración 33 –. Algunas de estas muestras revela una mineralización prácticamente masiva.

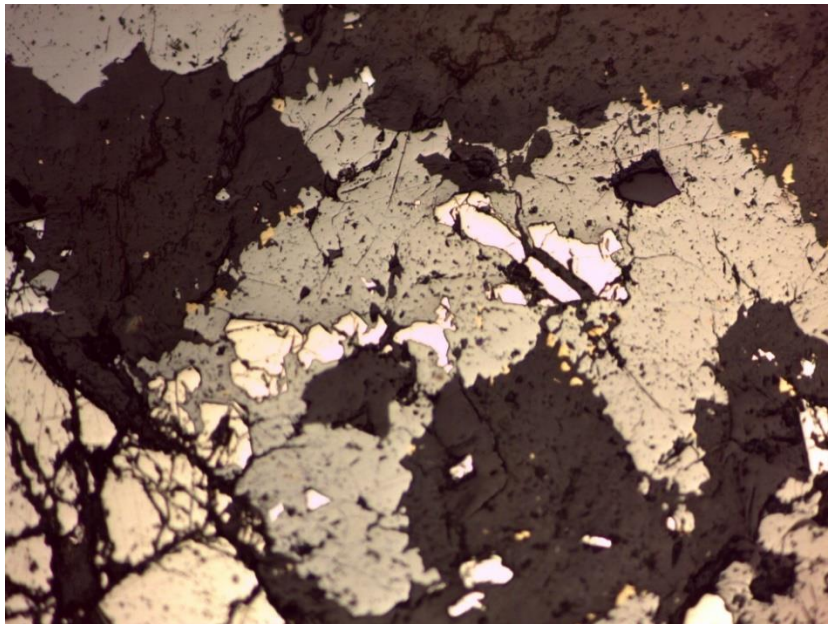


Ilustración 33. Arsenopirita muy poco alterada y calcopirita totalmente reemplazada por sulfuros supergénicos.

En alguna de las muestras, resultan perceptibles indicios de tectonización en forma de fracturas abiertas, que suelen estar parcialmente rellenas de un cemento grisáceo, que es una fase oxidada, posiblemente de Fe, o quizás de Fe-As. Estas facies más intensamente

fracturadas son más ricas en cuarzo – Ilustración 34 –. La probeta correspondiente a la Ilustración 35 es un ejemplo de zonado dentro del cemento anteriormente mencionado.

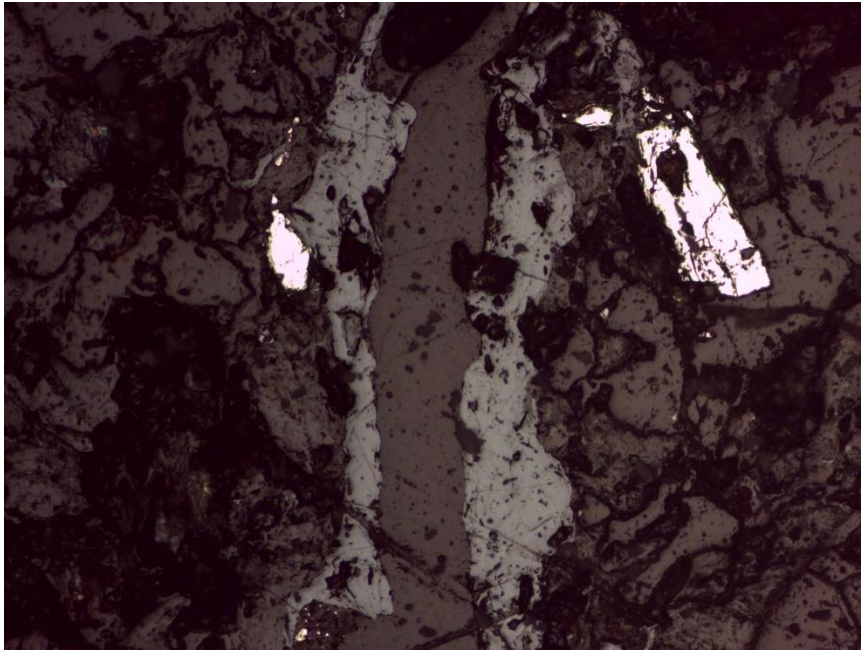


Ilustración 34. Facies intensamente fracturada.

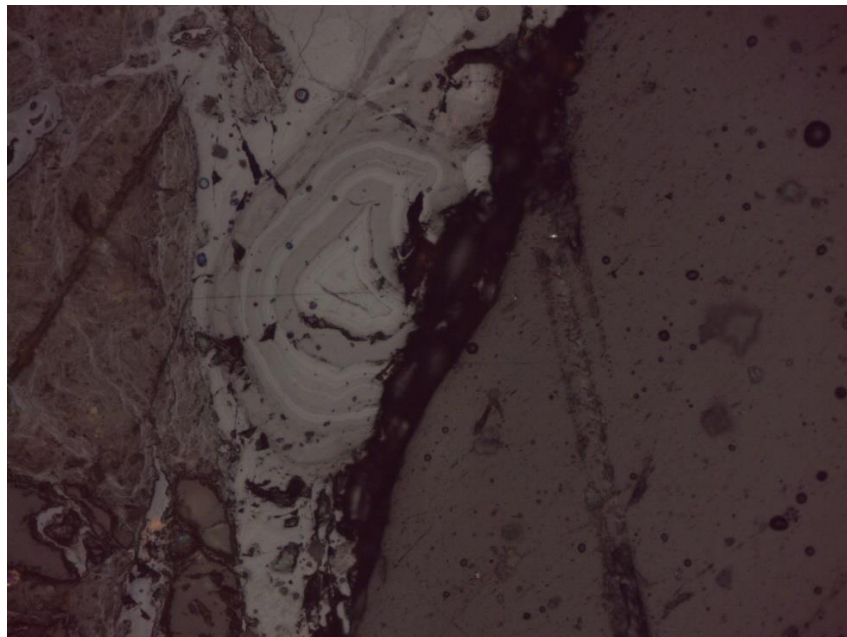


Ilustración 35. Ejemplo de zonado del cemento grisáceo que rellena las fracturas abiertas.

En una de las muestras, en particular la más alterada de todas, se ha observado la presencia de una nueva fase metálica, de reflectividad media-alta, más blanda que la arsenopirita, a la que acompaña, de un tono algo más dorado-amarillento. Aunque no es concluyente, creemos que puede tratarse de löellingita, o de algún mineral de la serie cobaltita-gersdorffita.

Además de la calcosina, en algunas muestras se llegan a observar los tonos azulados que indican la presencia de covellita como mineral de alteración de la calcopirita – Ilustración 36 –.

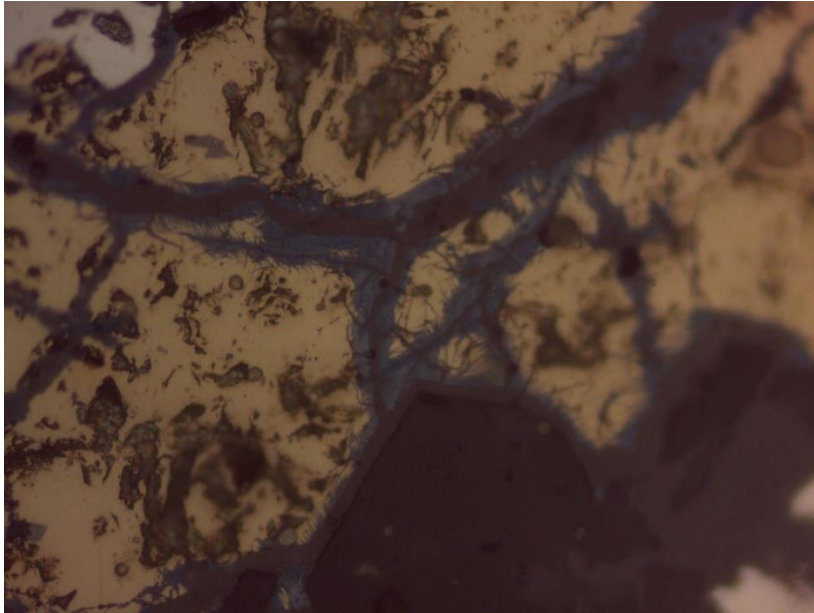


Ilustración 36. Presencia de covellita como mineral de alteración de la calcopirita.

3.5. CLIMATOLOGÍA

En la zona de estudio los veranos son cortos y secos y los inviernos son largos y fríos. En este caso, se han considerado datos de Cervera de Pisuerga, situada a 7,7 km de la zona de estudio y a unos 1000 m de altitud. En esta población la temperatura media es de 8°C y la precipitación de casi 700 mm/anuales, aunque dada la diferencia de cota con la zona de estudio (situada a 1100-1150 m s.n.m.), es probable que el clima sea más frío y lluvioso en ésta.

Los valores medios mensuales y anuales para un año hidrológico medio se recogen en la siguiente tabla. Se han calculado también los valores medios mensuales de evapotranspiración potencial y real, según el método de Thorntwaite, así como el valor de la lluvia útil correspondiente. Asimismo, se muestran también los valores de la precipitación de un año seco y un año húmedo.

CERVERA DE PISUERGA	Oct	Nov	Dic	Ene	Feb	Mar	Abr	May	Jun	Jul	Ago	Sep	AÑO		
Precipitación (mm)	77	70	64	66	53	60	71	72	56	34	28	42	693		
Temperatura media (°C)	9,9	4,4	2,2	1,3	1,6	4,1	6,4	9,8	13,9	15,9	16,2	13,8	8,3		
Evapotranspiración Potencial (mm)	49	19	9	6	7	22	37	64	91	106	100	74	583		
Evapotranspiración Real (mm)	49	19	9	6	7	22	37	64	91	99	28	42	472		
Reserva (mm)	0	28	79	100	100	100	100	100	100	65	0	0			
Déficit (mm)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	7	72	32	111		
Superávit (mm)	0	0	34	60	46	38	34	8	0	0	0	0	221		
													Precipitación útil (mm)	221	
														Precipitación año seco (mm)	520
														Precipitación año húmedo (mm)	866

Tabla 2. Valores climatológicos para un año hidrológico en la zona de estudio (Climate-data.org., 2021).

Se puede observar que la precipitación de un año hidrológico medio en Cervera de Pisuerga es de 693 mm, de los cuales, se evapotranspira un 68%, con lo que se tiene una lluvia útil anual de 221 mm. Por otra parte, el balance hecho mes a mes, permite estimar que la reserva del suelo está llena 6 meses al año, de enero a junio (se ha tomado un valor de 100 mm de reserva útil), mientras que existe déficit en los meses de julio a septiembre (únicos meses en los que la evapotranspiración real es inferior a la potencial) y superávit (exceso que generará escorrentía) en el periodo que va de diciembre a mayo. Los meses más cálidos son agosto y julio y los más fríos son enero y febrero. Los meses más y menos lluviosos son octubre y agosto, respectivamente.

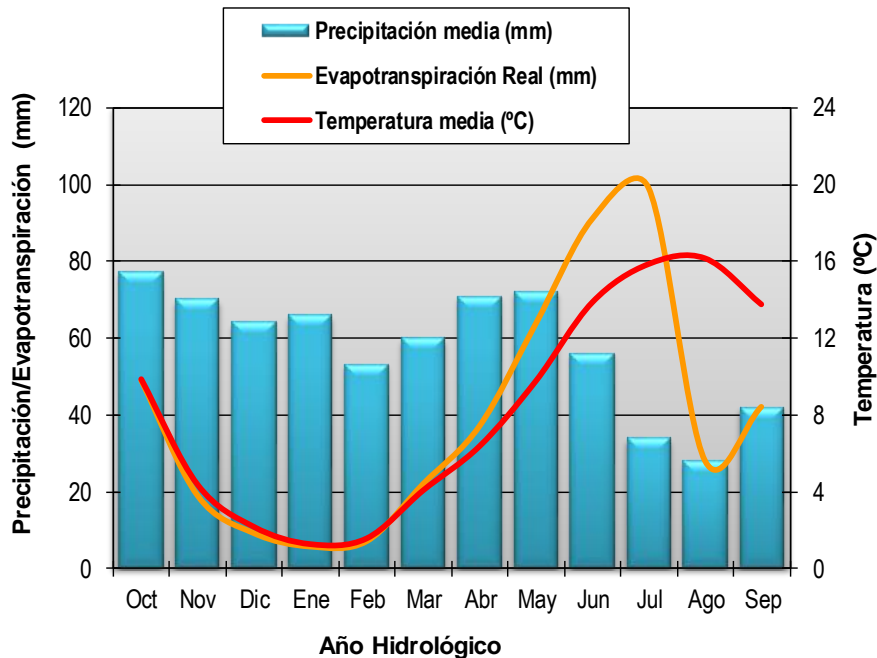


Ilustración 37. Variación de precipitación, temperatura y evapotranspiración real a lo largo de un año hidrológico medio en Cervera de Pisuerga (Climate-data.org., 2021).

3.6. HIDROLOGÍA

La zona de estudio es drenada por el arroyo de Parrazales, de unos 1,4 km de longitud, el cual vierte sus aguas al río Pisuerga, por su margen derecha. El Pisuerga nace en el norte de Palencia y desemboca en el río Duero, en Valladolid, al que supera en caudal en su desembocadura (más de 2000 m³/s (Wikipedia, 2020)). Con una longitud de 280 km atraviesa Palencia, hace frontera entre ésta y Burgos, y atraviesa también parte de Valladolid. Sus principales afluentes son los ríos Arlanza y Carrión.

Parte de sus aguas son desviadas hacia el canal de Castilla para riego, y en su cabecera tiene embalses como el de Aguilar de Campoo y el de Requejada en Cervera de Pisuerga, el cual está próximo, aguas abajo, a la zona de estudio, como se puede ver en la siguiente imagen. En ella se muestran los cauces y el embalse mencionados, así como la cuenca del arroyo de Parrazales, a la que pertenece la mina y el área estudiada. Esta cuenca tiene una extensión de 2,12 km². Tomando el valor de lluvia útil de 221 mm/año (obtenida en el estudio climático con datos de Cervera de Pisuerga), el caudal medio anual de este arroyo en su desembocadura sería de unos 15 l/s.

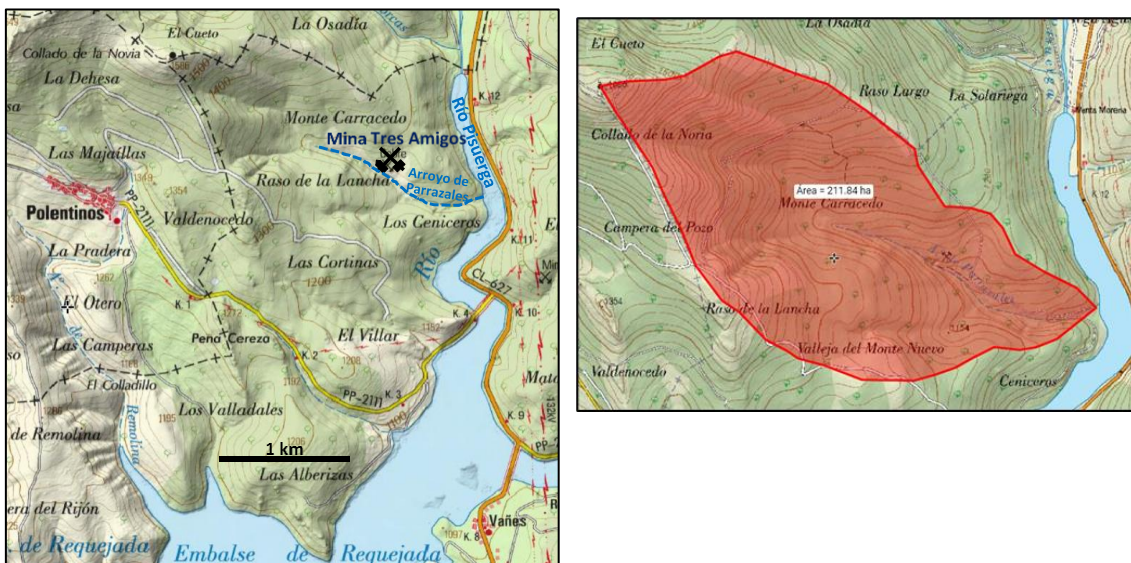


Ilustración 38. Hidrología de la zona de estudio y detalle de la cuenca del arroyo de Parrazales en la que se ubica la zona estudiada (Fototeca Digital, 2021).

3.7. HIDROGEOLOGÍA

Tal y como se ha indicado anteriormente, la zona de estudio pertenece a la cuenca del río Pisuerga y por tanto la Confederación Hidrográfica del Duero (CHD) es el Organismo de Cuenca correspondiente. La parte española de la Demarcación Hidrográfica del Duero se

extiende por 8 comunidades autónomas, pero en un 98% corresponde a Castilla y León. Dentro de las unidades que esta amplia cuenca abarca, la zona de estudio se localiza en la Zona Cantábrica.

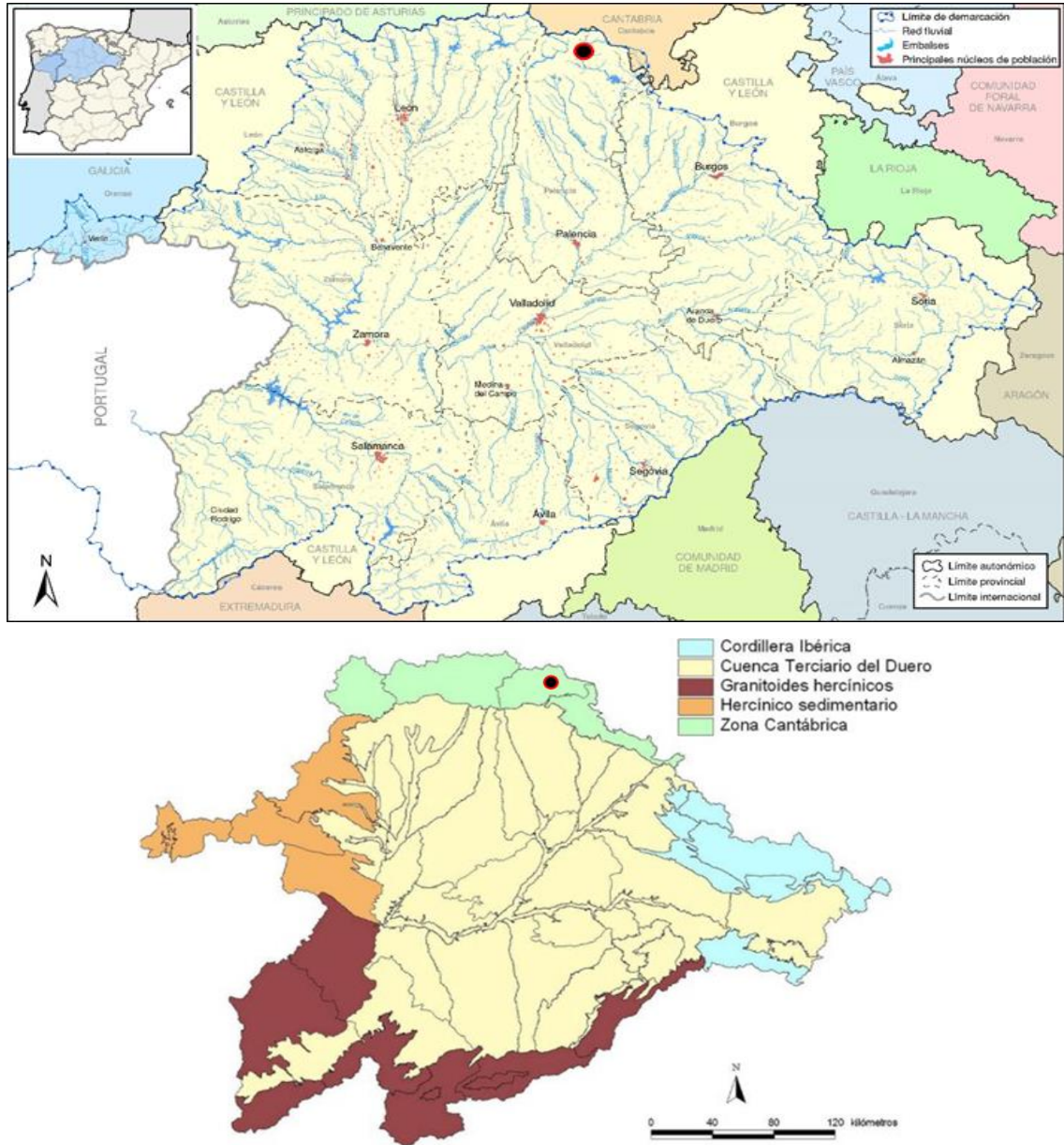


Ilustración 39. Parte española de la Demarcación Hidrográfica del Duero: extensión provincial, hidrología y unidades geológicas; el círculo negro indica la situación de la zona de estudio (CHD, 2015).

El ámbito territorial del Plan hidrológico se divide en 64 masas de agua subterránea y la zona de estudio se localiza en la nº 3, denominada *Cervera de Pisuerga*, de 1082 km² de extensión y para la que se estiman unos recursos disponibles de 111 hm³/año (CHD, 2021). Como se describe en el apartado de Geología, el ámbito geológico es en este caso Paleozoico y la zona de estudio más próxima a la mineralización se caracteriza por una

litología ígnea-metamórfica a la que se le atribuye una permeabilidad muy baja, por lo que no se considera la existencia de acuíferos de entidad. El núcleo del sinclinal de Casavegas se sitúa sobre un conjunto lutítico del Carbonífero cuyo comportamiento más probable es el de impermeable. El flanco occidental del sinclinal está sesgado por sendos cabalgamientos sub-paralelos al plano axial del pliegue y que superponen a las lutitas anteriores un nivel de areniscas y lutitas cretácicas que es a su vez autóctono relativo de unas series de cuarcitas, calizas y lutitas del Paleozoico Inferior. Es bien sabido que las alternancias de materiales permeables e impermeables tienden a comportarse de manera similar a las capas más impermeables, que es lo esperable en estos casos; de todas formas, se debe tener en cuenta que el arroyo de Parrazales nace en estos niveles, lo que evidencia cierta capacidad de almacenamiento. Recubriendo de forma discordante todo lo anterior existen retazos, no muy extensos, pero sí frecuentes, de depósitos de gravas, que son terrazas colgadas del río Pisuerga y que sí pueden constituir almacenes efectivos de agua, que darán lugar a fuentes estacionales en la parte más bajas de su contacto con el zócalo.

A diferencia de otras zonas de la parte central de la cuenca del Duero, en esta zona no hay aprovechamiento destacable del agua subterránea ni existe información hidrogeológica (puntos de control de descensos piezométricos y calidad de agua subterránea). En la Zona Cantábrica, las aguas presentan una mineralización media o baja, con predominio de la facies bicarbonatada cálcica (CHD, 2015).

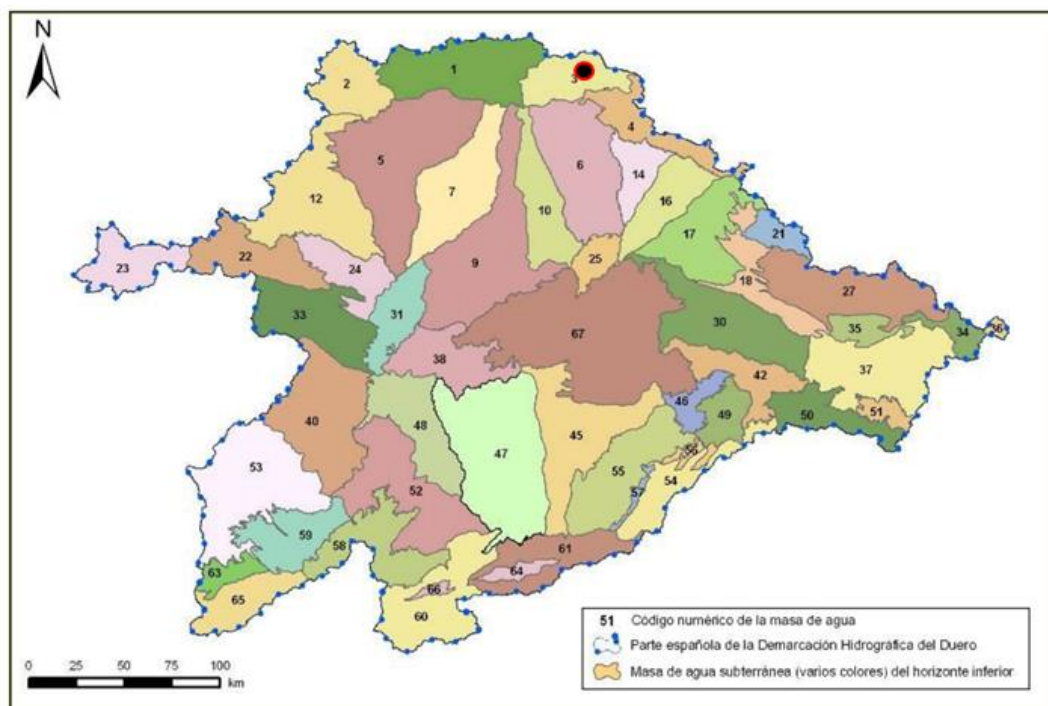


Ilustración 40. Masas de agua subterránea en la parte española de la demarcación del Duero (CHD, 2015).

4. METODOLOGÍA

4.1. MUESTREO Y PREPARACIÓN DE MUESTRAS

4.1.1. SUELO

Para llevar a cabo el estudio de la afección del suelo fueron tomadas una serie de muestras del terreno, que permitieron hacer un posterior análisis, así como una cuantificación del riesgo de afección por la antigua actividad minera.

Las escombreras y los restos de la pasada actividad minera son el principal foco de contaminación en la mina Tres Amigos. Por tanto, teniendo en cuenta la posible dispersión mecánica de los elementos asociados al proceso minero, así como el transporte hidroquímico de los mismos, se elaboró la siguiente malla de muestreo:

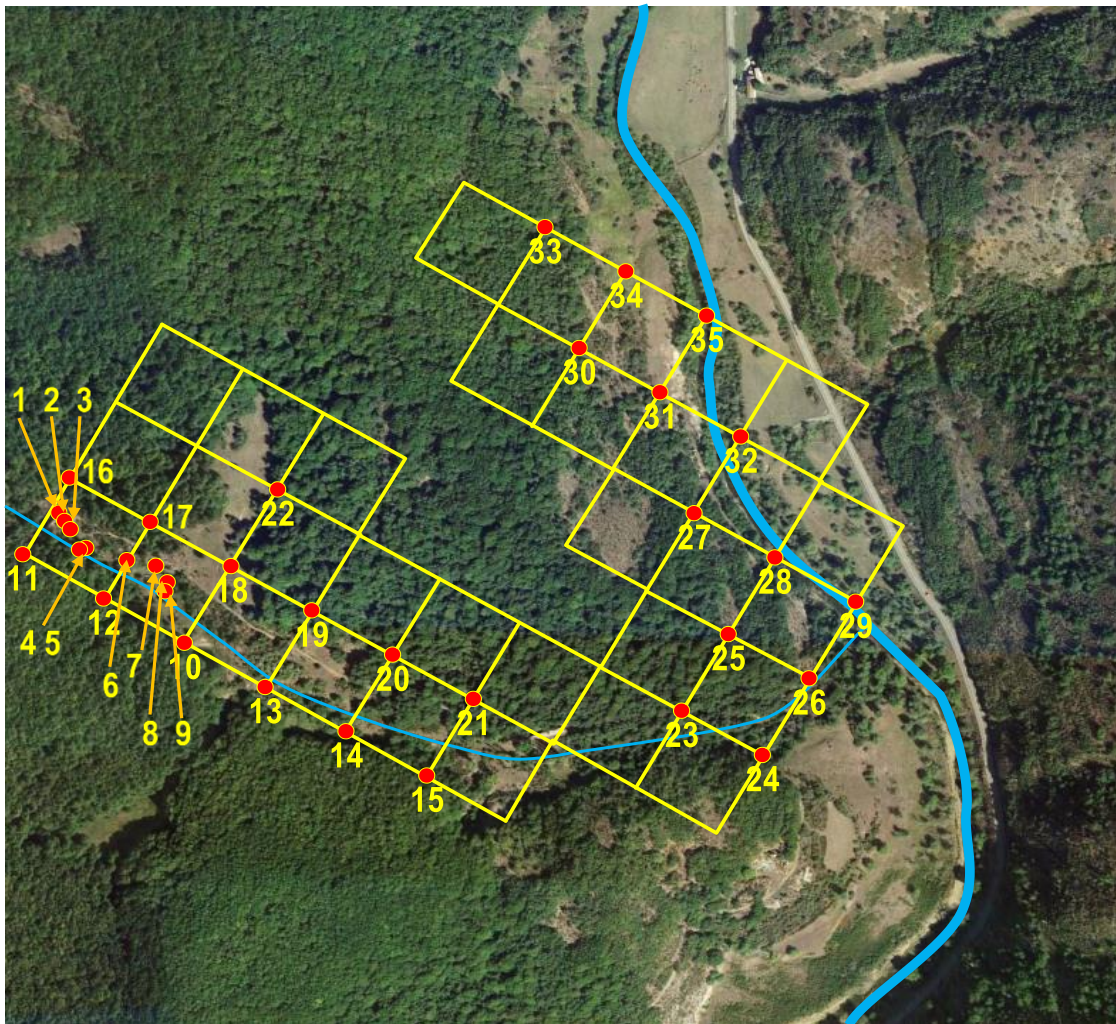


Ilustración 41. Malla de muestreo de 100 m de lado, con trazado N-30-E.

Las coordenadas de los puntos de toma de muestras de muestran en la siguiente tabla:

Nº	X	Y
1	377.662	4.755.318
2	377.671	4.755.308
3	377.676	4.755.299
4	377.695	4.755.281
5	377.689	4.755.272
6	377.735	4.755.262
7	377.766	4.755.261
8	377.776	4.755.241
9	377.773	4.755.230
10	377.793	4.755.175
11	377.629	4.755.271
12	377.711	4.755.222
13	377.876	4.755.125
14	377.960	4.755.078
15	378.042	4.755.028
16	377.676	4.755.351
17	377.758	4.755.307
18	377.843	4.755.255
19	377.923	4.755.211
20	378.006	4.755.160
21	378.090	4.755.113
22	377.890	4.755.339
23	378.304	4.755.100
24	378.387	4.755.051
25	378.352	4.755.185
26	378.434	4.755.134
27	378.314	4.755.315
28	378.399	4.755.265
29	378.482	4.755.218
30	378.198	4.755.493
31	378.281	4.755.446
32	378.367	4.755.398
33	378.163	4.755.623
34	378.245	4.755.576
35	378.331	4.755.526

Tabla 3. Coordenadas de los puntos de muestreo.

Las muestras 1 a 10 ya habían sido tomadas para la elaboración de un trabajo en desarrollo (tesis doctoral de Jéssica Álvarez Quintana) por lo que, tal y como se puede observar en la anterior ilustración, se realiza el muestreo tomando un total de 25 muestras de suelo en los puntos situados en los nodos de la malla (11-35).

Para realizar una correcta toma de muestras se ha de proceder de la siguiente forma:

- En primer lugar, mediante coordenadas GPS y empleo de una brújula o un GPS, hay que situarse en cada uno de los puntos de la malla. También es válido el uso de referencias visuales, ya que la vegetación y la pendiente de la ladera pueden hacer complicado el acceso a ciertos puntos.

- Una vez que se ha accedido al punto, con la ayuda de una pequeña azada se deben eliminar los primeros 5-10 cm de terreno, correspondientes a la cubierta vegetal.
- A continuación, se recoge una muestra de suelo de aproximadamente 1 kg y se almacena en una bolsa de plástico transparente, la cual ha sido previamente etiquetada por ambas caras con el número correspondiente de la malla.



Ilustración 42. Recogida de muestra del suelo.

El muestreo se llevó a cabo el miércoles 28 de abril de 2021. Después las muestras se llevaron al laboratorio donde se dejaron secar a temperatura ambiente durante una semana. Una vez que las muestras estuvieron secas, se molieron manualmente en un mortero cerámico, se tamizaron – también manualmente – para obtener una fracción inferior a 63 micras y, sobre esa fracción, se llevó a cabo el análisis elemental.



Ilustración 43. Muestras dispuestas para su secado.



Ilustración 44. Ejemplo de muestra en condiciones aptas para su molienda.



Ilustración 45. Molienda de la muestra.



Ilustración 46. Muestra molida.



Ilustración 47. Tamizado de la muestra.



Ilustración 48. Muestras ya molidas y preparadas para su análisis elemental.

4.1.2. AGUA

Para completar el estudio se tomó una muestra de agua del arroyo de Parrazales, en la que se realizó un análisis multielemental por ICP-MS en el laboratorio del grupo ALS Laboratory Group S.L. en Madrid. También se midieron in situ, mediante la ayuda de una sonda multiparamétrica portátil, marca Hanna, los siguientes parámetros: pH, temperatura, conductividad eléctrica, contenido en sólidos disueltos, salinidad y potencial redox. La ubicación de la muestra de agua se indica en la siguiente figura.

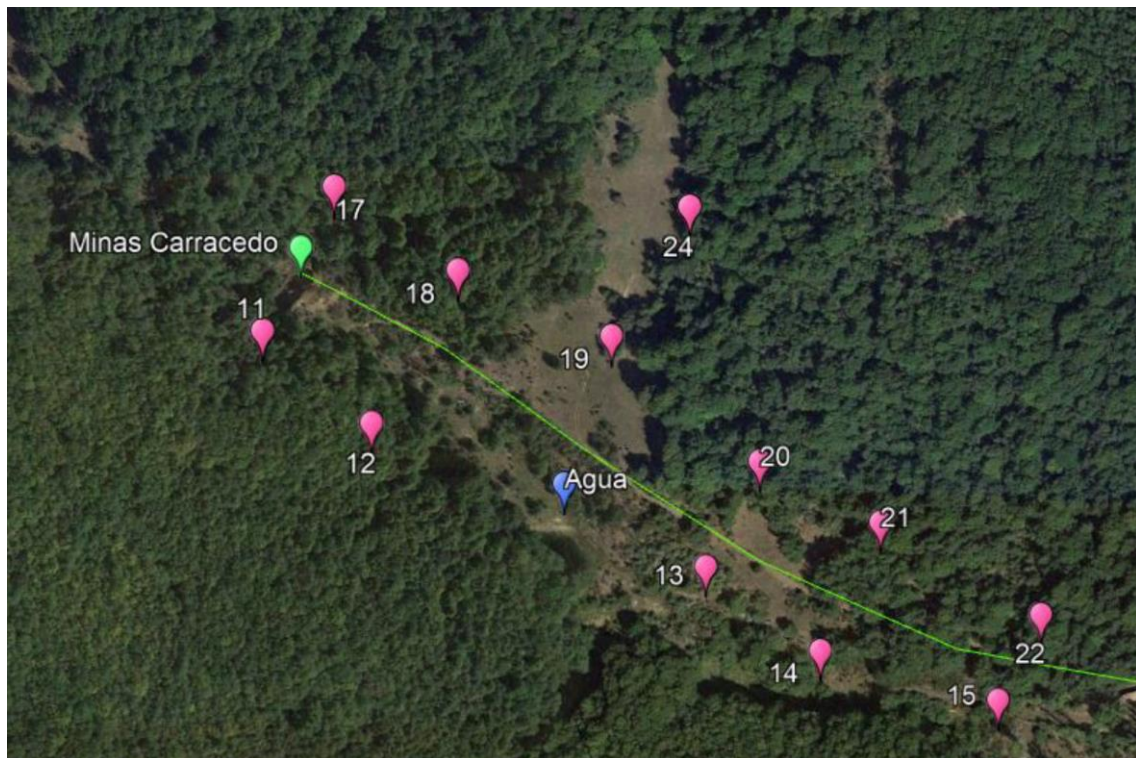


Ilustración 49. Situación de la muestra de agua recogida en el arroyo de Parrazales.

4.2. TÉCNICAS ANALÍTICAS

Las técnicas instrumentales empleadas en este trabajo han sido fluorescencia de rayos X para el análisis elemental de las muestras molidas y el microscopio petrográfico para el estudio mineralógico y de texturas de las muestras de las escombreras.

4.2.1. FLUORESCENCIA DE RAYOS X

Las técnicas basadas en la utilización de los rayos-X se emplean frecuentemente para la caracterización de materiales sólidos y su fundamento reside en los fenómenos que se producen cuando la radiación X incide sobre la materia.

La fluorescencia de rayos X es una técnica espectroscópica que utiliza la emisión secundaria o fluorescente de radiación X generada al excitar una muestra con una fuente de radiación X. La radiación X incidente o primaria expulsa electrones de capas interiores del átomo. Los electrones de capas más externas ocupan los lugares vacantes, y el exceso energético resultante de esta transición se disipa en forma de fotones, radiación X fluorescente o secundaria, con una longitud de onda característica que depende del gradiente energético entre los orbitales electrónicos implicados, y una intensidad directamente relacionada con la concentración del elemento en la muestra (Universidad de Alicante, 2021).

En esta investigación se ha empleado el analizador portátil Niton XL3t GOLDD+. Se trata de un equipo ligero, de precisión elevada y límites de detección bajos, que proporciona datos fiables en tiempo real para la identificación de muestras y la identificación positiva de materiales en elementos con peso atómico por encima del correspondiente al Mg (24 uma). Tiene un software de fácil manejo, que permite transferir directamente datos al PC y está equipado con un tubo de rayos X de 50 kV que le permite acelerar los tiempos de medición.

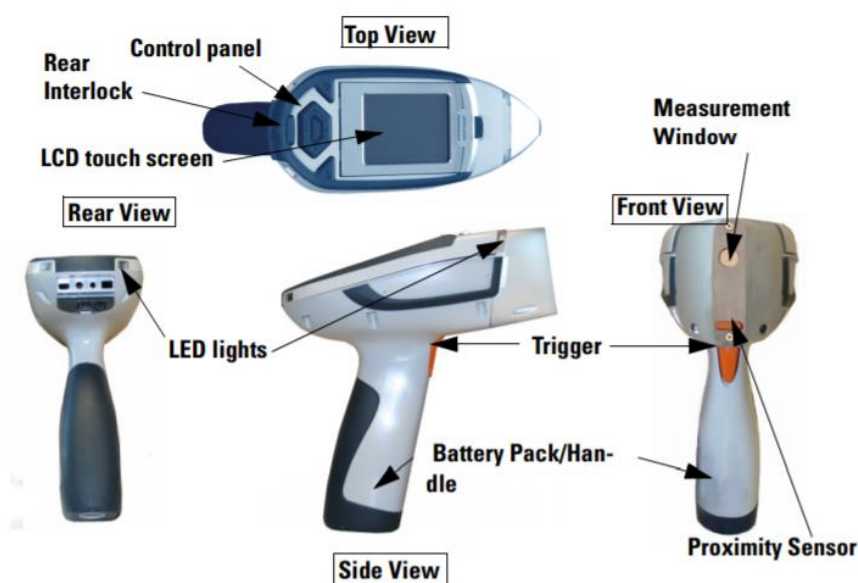


Ilustración 50. Partes del analizador Niton XL3t (Thermo Scientific, 2021).

En la siguiente figura se muestra el equipo descrito en el proceso de análisis de una de las muestras de suelo.



Ilustración 51. Análisis elemental de una de las muestras de suelo.

4.2.2. MICROSCOPIO PETROGRÁFICO

El microscopio petrográfico (o polarizador) es una de las técnicas más empleadas en los trabajos geológicos, ya que sirve para la determinación de las propiedades ópticas, la identificación de los minerales, el estudio de texturas y relaciones entre minerales, y la clasificación de las rocas. Se trata de un microscopio compuesto basado en la combinación de dos sistemas convergentes, ocular y objetivo. Además, está dotado de dos filtros polarizadores (o nícoles). El primero, o polarizador, está colocado por debajo de la muestra, en el sistema de iluminación, y el segundo, o analizador, entre la muestra y el ocular (Universidad del País Vasco, 2021).



Ilustración 52. Componentes del microscopio petrográfico (Leika Laborluz 12Pol) (Raith & et al., 2012)

Las partes más importantes del microscopio petrográfico son las siguientes (Raith & et al., 2012):

- Sistemas de lentes. El equipo posee dos sistemas de lentes conectadas entre sí, el objetivo y el ocular. El objetivo produce una imagen ampliada del objeto, mientras que el ocular aumenta adicionalmente esa imagen producida por el objetivo. La calidad de la imagen observada al microscopio depende, principalmente, del objetivo, ya que el ocular simplemente da un aumento adicional a los detalles finos resueltos en la imagen intermedia.

En la microscopia de polarización se utiliza un ocular con un retículo montado en forma de diagrama fijo, que suministra las direcciones de referencia N-S y E-W para las direcciones de vibraciones, además de servir para la medición de ángulos.

- Iluminación. Para poder ser vistas al microscopio, las muestras han de estar iluminadas, excepto en el caso de muestras fluorescentes. Las imágenes sólo revelarán aquellas estructuras del espécimen en las que el color y la intensidad de la luz transmitida sean modificados por absorción, difracción o reflexión.

En los microscopios modernos una fuente de luz incorporada en la base del microscopio suministra la iluminación para la muestra, siendo normalmente,

lámparas halógenas de 6V y de 35 a 100 W, con un dispositivo para variar la intensidad.

- Trayectoria de los rayos en el microscopio (modo ortoscópico). Los rayos divergentes de luz que emanan de cada punto de la lámina delgada son enfocados en el plano de la imagen intermedia creando una imagen real de la misma.

En un mineral ópticamente anisótropo, la luz viaja a través del cristal con diferente velocidad y en parte además con diferente amplitud. Las ondas de luz se superponen en cada punto de la imagen del objeto. Por ello, durante la observación ortoscópica de un único grano mineral no se obtienen información sobre el comportamiento óptico de la luz en las diferentes direcciones posibles dentro del mineral. Por tanto, las propiedades ópticas de un mineral anisótropo en lámina delgada deben ser deducidas examinando varios granos cortados según diferentes orientaciones cristalográficas.

- Polarizador y analizador. Se tratan de filtros polarizadores o primas de Nicol. El polarizador está colocado por debajo de la muestra, en el sistema de iluminación, y el analizador, entre la muestra y el ocular.

El filtro polarizador está compuesto por una rendija en un material absorbente que reduce los rayos de luz vibrando aleatoriamente a ondas que vibran en una dirección (polarización plana). Cuando las ondas polarizadas atraviesan la lámina delgada pueden sufrir diversas modificaciones. Para detectar y cuantificar estas modificaciones, el plano de polarización debe corresponder con una dirección de referencia fácilmente identificable en el campo de visión, siendo en los microscopios modernos, la dirección E-W, paralela al hilo “horizontal” del retículo.

En cambio, el analizador es usado para analizar las modificaciones que han experimentado las ondas polarizadas en la lámina delgada. El plano de polarización del analizador debe ser perpendicular al del polarizador inferior (o sea N-S si la dirección del polarizador es E-W).

Por último, las propiedades morfológicas estudiadas mediante microscopía óptica de polarización son las siguientes (Raith & et al., 2012):

- Forma de grano y simetría. La simetría de la forma “exterior” de un cristal de un mineral específico es una expresión de la simetría de la estructura cristalina “interior”. Dependiendo de las condiciones durante el crecimiento, las especies

minerales pueden presentar diferentes formas de cristal a través de la combinación de diferentes caras cristalinas. Los cristales pueden además presentar distintas proporciones en el desarrollo de sus caras aun cuando presenten las mismas caras cristalinas.

- Clivaje. Ocurre cuando los minerales se dividen preferencialmente a lo largo de una o más direcciones. La aplicación de fuerzas mecánicas puede generar en los granos minerales, fisuras planas de orientaciones cristalográficas definidas. El número y la calidad de los planos de clivaje son específicos de cada mineral, pero dependen también de la intensidad de los esfuerzos a los que haya sido sometido.
- Fractura. Muchos minerales sólo presentan clivaje muy pobre o no lo presentan. Cuando son expuestos a esfuerzos mecánicos externos o internos durante el enfriamiento rápido estos granos minerales desarrollan fracturas irregulares. El clivaje y la fractura dependen del tamaño de grano. Cuando los minerales ocurren en tamaños de grano muy pequeños no muestran clivaje ni fractura.
- Deformación y recristalización. En términos generales, a temperaturas bajas, los minerales tienden a mostrar comportamiento frágil, mientras que a temperaturas altas se deforman plásticamente. La temperatura de la transición entre el comportamiento frágil y el plástico es específica de cada mineral. A altas temperaturas, los cristales plásticamente deformados tienden a recristalizar. Los cristales recristalizados pueden ser tanto de grano más grueso como de grano más fino que los cristales originales.
- Mezcla. Se generan por el intercrecimiento de dos o más porciones de cristal individual de una misma especie mineral, según una relación de simetría definida controlada por la estructura cristalina. También puede ser resultado de una deformación. En muchas ocasiones es una característica importante para la identificación de la especie mineral.
- Inclusiones e intercrecimientos. Las inclusiones son características adicionales que pueden ser empleadas para la identificación mineral. Pueden haber sido incorporadas durante el crecimiento del cristal (primarias) o formadas por la alteración del mineral hospedador (secundarias).

4.3. RESULTADOS

4.3.1. SUELO

En las siguientes tablas se recogen todos los elementos analizados en las muestras de suelo mediante fluorescencia de rayos X, indicando las concentraciones detectadas, así como el error de cada determinación. Todas las concentraciones están expresadas en mg/kg (ppm) y el tiempo de medida empleado es de 180 segundos. La referencia “<LOD>” (Limit of Detection) indica que la concentración de un determinado elemento de la muestra se encuentra por debajo del límite de detección del equipo.

Muestra	Ag	Ag Error	As	As Error	Au	Au Error	Ba	Ba Error	Ca	Ca Error
1	< LOD	75.0	20173.6	97.0	< LOD	44.5	236.7	46.5	44720.3	513.1
2	127.6	20.2	51330.8	207.8	< LOD	91.5	246.6	55.5	7395.6	286.2
3	< LOD	14.7	1064.8	15.3	< LOD	9.7	< LOD	44.8	5892.2	153.2
4	< LOD	18.2	4513.6	35.2	< LOD	18.0	90.7	35.9	5729.7	178.3
5	< LOD	15.0	1927.6	20.9	< LOD	12.1	< LOD	45.2	5779.2	167.3
6	< LOD	16.2	4136.8	32.1	< LOD	16.6	< LOD	48.2	16222.0	261.6
7	< LOD	3.5	2327.7	16.6	< LOD	3.5	< LOD	17.6	13328.1	145.6
8	< LOD	37.6	12249.2	69.2	< LOD	32.4	205.8	43.1	8896.1	247.5
9	< LOD	3.9	1392.7	13.5	< LOD	3.4	164.1	14.0	4998.4	88.6
10	< LOD	16.2	1774.8	21.3	< LOD	12.9	< LOD	48.1	5006.5	160.9
11	< LOD	3.7	580.8	8.4	< LOD	2.6	30.4	13.1	1952.7	84.1
12	< LOD	3.9	267.6	6.0	< LOD	2.3	110.5	13.7	2335.2	86.5
13	< LOD	3.8	576.6	8.3	< LOD	2.5	< LOD	19.7	3676.5	91.2
14	< LOD	3.5	191.8	4.8	< LOD	2.0	< LOD	17.4	3855.5	79.7
15	< LOD	4.3	1428.9	14.2	< LOD	3.4	181.4	15.2	10002.0	147.3
16	< LOD	5.1	9647.5	42.4	< LOD	8.0	165.7	17.4	12056.5	183.2
17	< LOD	3.6	434.0	7.1	< LOD	2.4	< LOD	18.4	1667.3	64.5
18	< LOD	4.0	469.3	7.5	< LOD	2.4	< LOD	19.9	2379.2	70.1
19	< LOD	3.4	66.3	9.7	< LOD	2.5	< LOD	17.0	1598.1	79.5
20	< LOD	3.3	32.0	8.4	< LOD	2.2	< LOD	16.5	1940.4	70.1
21	< LOD	3.4	< LOD	19.4	< LOD	2.8	< LOD	17.1	595.7	55.2
22	< LOD	3.8	262.0	7.5	< LOD	2.3	< LOD	18.7	272.9	71.9
23	< LOD	3.6	974.9	34.7	< LOD	6.1	< LOD	17.1	9828.7	128.3
24	< LOD	3.3	< LOD	30.1	< LOD	3.7	< LOD	16.1	8436.1	124.6
25	< LOD	3.9	2388.2	17.6	< LOD	3.7	< LOD	19.4	11328.3	156.7
26	26.0	5.5	47115.3	152.8	< LOD	27.2	291.4	26.4	36138.1	385.6
27	18.7	4.0	13005.9	55.9	< LOD	10.2	139.4	19.0	17844.7	229.7
28	< LOD	3.1	227.6	5.1	< LOD	1.9	< LOD	15.6	5228.7	99.1
29	< LOD	5.2	6321.8	34.2	< LOD	6.6	163.5	17.8	10976.2	176.5
30	< LOD	4.7	7550.6	36.2	< LOD	6.8	138.4	16.6	12898.8	180.8
31	17.2	5.9	47729.6	171.6	< LOD	29.8	261.5	29.0	45220.1	467.2
32	< LOD	3.7	270.7	5.8	< LOD	2.2	< LOD	19.1	3491.9	83.4
33	< LOD	3.7	338.7	6.4	< LOD	2.3	< LOD	19.3	2945.2	81.8
34	< LOD	4.2	1732.4	15.1	< LOD	3.4	< LOD	21.3	8161.6	126.3
35	15.2	5.3	33990.5	125.1	< LOD	21.8	332.8	26.8	63520.0	509.6
Residuo metalurgia	61.8	8.1	248783.8	518.9	< LOD	86.7	201.4	33.1	20009.0	316.3

Tabla 4. Concentraciones analíticas (en mg/kg) obtenidas mediante FRX en las muestras de suelo recogidas (tiempo de medida: 180 s/muestra; <LOD: concentración inferior al límite de detección -Limit Of Detection-).

Muestra	Cd	Cd Error	Co	Co Error	Cr	Cr Error	Cs	Cs Error	Cu	Cu Error
1	< LOD	15.6	< LOD	351.1	< LOD	38.2	18.4	12.1	6571.2	99.6
2	< LOD	18.7	799.3	504.6	< LOD	46.7	< LOD	21.8	3114.7	95.1
3	< LOD	10.4	118.4	64.3	65.6	15.5	< LOD	11.7	863.8	25.5
4	< LOD	12.3	177.4	102.0	< LOD	27.8	< LOD	14.0	2644.8	48.8
5	< LOD	10.4	121.0	76.4	47.8	17.7	< LOD	11.8	509.0	20.9
6	< LOD	11.1	171.9	88.7	33.4	19.6	< LOD	12.5	3631.8	54.0
7	< LOD	4.9	106.5	54.1	80.5	10.2	< LOD	3.3	1604.2	23.7
8	< LOD	14.7	< LOD	285.5	< LOD	35.5	< LOD	16.6	6843.6	92.8
9	< LOD	5.5	103.9	54.5	87.7	9.0	< LOD	3.8	507.8	15.5
10	< LOD	11.2	142.6	86.9	49.1	17.4	< LOD	12.6	1597.2	36.6
11	< LOD	5.3	< LOD	92.0	120.9	11.6	< LOD	3.6	230.1	11.0
12	< LOD	5.4	109.9	63.0	107.0	11.4	< LOD	3.7	52.2	8.1
13	< LOD	5.4	< LOD	85.9	99.4	10.3	< LOD	3.7	679.5	16.2
14	< LOD	4.8	< LOD	62.6	83.0	8.7	< LOD	3.3	34.3	7.1
15	< LOD	6.0	173.9	83.5	91.5	11.9	< LOD	4.1	710.0	18.3
16	< LOD	7.0	< LOD	209.5	130.5	14.5	8.1	3.2	2532.8	38.0
17	< LOD	5.1	< LOD	72.3	89.5	9.4	< LOD	3.5	308.0	11.7
18	< LOD	5.6	< LOD	89.7	70.3	8.8	< LOD	3.8	31.4	7.8
19	< LOD	4.7	180.6	67.0	79.6	11.2	< LOD	3.2	66.8	8.6
20	< LOD	4.5	< LOD	67.3	75.7	9.4	< LOD	3.1	33.9	7.0
21	< LOD	4.8	< LOD	78.3	77.9	9.2	< LOD	3.3	41.6	7.7
22	< LOD	5.2	< LOD	102.7	70.7	11.0	< LOD	3.5	19.8	7.4
23	< LOD	4.8	179.4	78.0	63.8	10.0	< LOD	3.3	2771.4	33.9
24	< LOD	4.5	103.6	63.2	60.3	10.7	< LOD	3.1	860.2	18.1
25	< LOD	5.5	211.2	89.7	88.3	12.2	< LOD	3.7	989.1	20.4
26	< LOD	10.3	750.2	463.5	81.3	19.1	37.2	4.9	27437.8	197.9
27	< LOD	7.7	427.6	199.1	95.6	14.9	15.6	3.6	12156.7	91.6
28	< LOD	4.4	76.2	50.4	70.0	10.8	< LOD	3.0	94.6	8.0
29	< LOD	7.1	386.4	145.6	125.8	14.5	9.5	3.3	791.8	22.7
30	< LOD	6.6	552.4	134.4	110.0	13.5	< LOD	4.6	857.9	22.7
31	< LOD	11.0	< LOD	1013.3	66.9	22.1	34.2	5.4	5663.4	103.4
32	< LOD	5.2	< LOD	83.3	121.7	10.3	< LOD	3.6	60.0	8.1
33	< LOD	5.2	112.1	53.6	116.8	10.1	< LOD	3.6	77.0	8.4
34	< LOD	5.9	171.0	84.4	113.9	11.2	< LOD	4.0	255.4	12.4
35	< LOD	10.4	< LOD	703.4	36.5	18.6	49.0	4.9	5606.4	88.4
Residuo metalurgia	< LOD	12.9	< LOD	1244.4	123.5	21.4	29.5	6.2	4496.4	127.2

Tabla 5. Concentraciones analíticas (en mg/kg) obtenidas mediante FRX en las muestras de suelo recogidas (tiempo de medida: 180 s/muestra; <LOD: concentración inferior al límite de detección -Limit Of Detection-).

Muestra	Fe	Fe Error	Hg	Hg Error	K	K Error	Mn	Mn Error	Mo	Mo Error
1	189922.1	826.4	< LOD	19.0	11905.4	389.2	4063.4	175.2	6.2	3.6
2	489491.5	1779.5	< LOD	35.4	11698.4	439.5	1526.8	215.5	22.7	5.7
3	30370.8	223.1	< LOD	7.0	19143.5	315.2	349.8	42.5	< LOD	3.9
4	60453.5	356.7	< LOD	9.6	21159.0	378.4	863.2	68.2	< LOD	4.7
5	41561.2	267.0	< LOD	7.5	19347.5	343.3	1158.4	65.3	< LOD	4.1
6	50032.9	309.5	< LOD	9.1	19986.4	373.1	1655.7	80.4	< LOD	4.2
7	28219.4	149.8	< LOD	5.2	14062.3	208.3	498.7	33.1	< LOD	2.5
8	150006.5	671.9	< LOD	15.7	18413.4	428.6	2326.9	127.4	< LOD	5.5
9	25197.3	150.7	< LOD	5.5	17784.6	209.4	521.8	35.8	4.0	1.9
10	48058.7	303.7	< LOD	8.1	22458.3	366.3	952.0	65.5	< LOD	4.3
11	37739.8	172.7	< LOD	4.8	26395.3	295.0	3478.1	66.5	< LOD	2.3
12	38612.0	175.7	< LOD	4.9	24419.9	284.8	1030.2	41.8	3.1	1.7
13	32625.1	159.7	< LOD	4.9	23218.0	261.6	533.4	33.7	3.9	1.7
14	19093.1	115.9	< LOD	4.5	21015.0	219.3	277.6	26.6	3.8	1.6
15	57546.4	233.2	8.5	4.0	19523.8	272.8	716.4	41.7	3.9	1.8
16	118959.8	393.3	< LOD	8.7	16609.9	292.1	2504.9	78.2	< LOD	3.1
17	24181.4	134.3	< LOD	4.6	17821.1	213.9	564.2	32.9	2.8	1.7
18	34903.4	166.8	< LOD	4.7	16404.0	205.7	456.9	32.6	< LOD	2.4
19	40291.8	185.9	< LOD	4.8	24341.3	284.7	503.6	34.9	4.7	1.7
20	22831.8	125.5	< LOD	4.4	22154.5	237.9	813.0	35.0	4.0	1.6
21	28523.6	145.7	< LOD	4.8	20063.2	225.6	635.8	34.0	7.9	1.7
22	47932.1	192.1	< LOD	4.8	30725.4	323.4	775.9	37.7	3.8	1.7
23	48851.7	217.1	< LOD	6.7	13890.7	208.6	1020.0	46.4	6.4	1.9
24	39181.9	176.2	< LOD	5.0	16222.9	230.8	720.6	37.1	4.1	1.7
25	71153.7	250.9	< LOD	5.7	11724.7	222.3	1010.2	45.1	3.3	1.7
26	494809.7	1306.7	< LOD	23.7	9519.2	295.1	4266.7	177.1	8.9	3.4
27	188190.9	559.1	< LOD	10.9	11516.0	262.9	1414.2	76.0	< LOD	3.4
28	28648.4	140.1	< LOD	4.2	12928.1	203.8	714.3	33.7	2.6	1.5
29	130102.1	407.9	< LOD	8.0	15515.7	284.4	985.4	57.3	< LOD	3.0
30	116053.3	374.3	< LOD	7.9	16536.5	279.6	996.5	55.2	< LOD	2.9
31	850300.1	1909.7	< LOD	26.3	5092.9	254.5	4209.7	210.5	7.6	3.7
32	31882.4	155.4	< LOD	4.8	16911.8	218.9	493.9	32.5	< LOD	2.4
33	28740.1	148.4	< LOD	4.8	23384.4	251.9	233.2	27.9	< LOD	2.4
34	62380.3	235.9	< LOD	5.7	15800.4	233.5	825.2	42.3	< LOD	2.6
35	551067.8	1328.5	< LOD	20.1	4348.1	221.5	3592.6	161.9	6.6	3.1
Residuo metalurgia	724199.6	2338.8	< LOD	63.7	2193.8	183.9	923.2	213.5	10.2	5.1

Tabla 6. Concentraciones analíticas (en mg/kg) obtenidas mediante FRX en las muestras de suelo recogidas (tiempo de medida: 180 s/muestra; <LOD: concentración inferior al límite de detección -Limit Of Detection-).

Muestra	Ni	Ni Error	Pb	Pb Error	Pd	Pd Error	Rb	Rb Error	S	S Error
1	117.8	54.7	< LOD	17.9	< LOD	14.0	36.2	4.6	1484.7	483.7
2	< LOD	139.2	< LOD	39.9	< LOD	18.1	28.3	7.5	3436.4	652.3
3	< LOD	38.8	< LOD	7.3	< LOD	9.1	99.0	3.7	< LOD	302.5
4	75.0	33.2	< LOD	9.2	< LOD	10.9	80.7	4.0	< LOD	397.1
5	< LOD	40.0	< LOD	8.4	< LOD	9.2	98.5	3.8	553.5	252.7
6	84.9	31.0	< LOD	8.7	< LOD	9.6	93.6	4.0	913.5	308.1
7	24.9	8.5	75.5	4.3	< LOD	4.2	67.4	2.0	783.7	204.7
8	134.9	47.4	< LOD	14.2	< LOD	13.0	77.2	5.0	786.3	374.7
9	45.4	9.3	15.4	2.8	< LOD	4.9	69.6	2.1	274.1	152.7
10	< LOD	43.0	< LOD	9.4	< LOD	10.1	103.5	4.2	< LOD	356.6
11	28.7	8.5	25.3	2.9	< LOD	4.5	103.1	2.4	< LOD	272.7
12	30.4	8.6	25.7	3.0	< LOD	4.7	122.3	2.6	< LOD	264.9
13	14.7	8.3	22.8	2.8	< LOD	4.7	103.5	2.3	< LOD	262.1
14	< LOD	11.2	11.3	2.3	< LOD	4.2	91.9	2.1	< LOD	191.9
15	46.1	10.1	32.7	3.5	< LOD	5.1	84.4	2.4	< LOD	299.2
16	34.7	13.3	18.8	3.9	< LOD	6.0	70.8	2.6	< LOD	391.7
17	< LOD	11.8	17.8	2.6	< LOD	4.4	83.6	2.1	< LOD	219.2
18	< LOD	12.2	6.9	2.3	< LOD	4.7	88.1	2.2	< LOD	210.7
19	< LOD	12.8	645.7	11.6	< LOD	4.1	100.9	2.4	< LOD	271.1
20	< LOD	10.9	625.4	10.2	< LOD	4.1	106.3	2.2	< LOD	221.3
21	< LOD	11.9	2053.4	19.0	< LOD	4.2	117.5	2.5	< LOD	211.4
22	< LOD	12.5	212.5	6.5	< LOD	4.6	117.5	2.5	< LOD	285.6
23	< LOD	14.9	7378.2	40.9	< LOD	4.2	68.7	2.5	353.7	186.3
24	< LOD	12.6	4127.6	27.7	< LOD	4.0	87.1	2.3	< LOD	290.5
25	< LOD	14.2	26.0	3.2	< LOD	4.7	43.5	1.8	737.0	255.2
26	131.2	34.2	38.6	9.5	< LOD	8.9	40.5	3.9	4089.2	615.4
27	62.3	17.0	85.2	7.0	< LOD	6.6	45.5	2.5	2593.2	415.4
28	< LOD	10.9	16.0	2.4	< LOD	3.8	61.5	1.8	384.9	193.6
29	46.4	13.3	26.7	4.1	< LOD	6.1	78.6	2.7	< LOD	422.3
30	24.0	12.6	27.7	4.0	< LOD	5.7	64.9	2.4	648.4	280.5
31	99.2	41.4	61.2	12.1	< LOD	9.9	27.0	4.1	5029.5	743.7
32	22.9	8.2	21.4	2.7	< LOD	4.6	88.6	2.2	285.7	171.0
33	20.9	8.2	18.1	2.7	< LOD	4.6	108.9	2.4	< LOD	231.4
34	25.9	9.6	19.6	3.0	< LOD	5.2	75.3	2.2	< LOD	303.1
35	118.9	31.4	14.6	7.5	< LOD	9.2	18.2	3.0	6003.9	706.0
Residuo metalurgia	< LOD	104.8	< LOD	26.0	98.5	10.7	27.1	5.5	10798.5	910.7

Tabla 7. Concentraciones analíticas (en mg/kg) obtenidas mediante FRX en las muestras de suelo recogidas (tiempo de medida: 180 s/muestra; <LOD: concentración inferior al límite de detección -Limit Of Detection-).

Muestra	Sb	Sb Error	Sc	Sc Error	Se	Se Error	Sn	Sn Error	Sr	Sr Error
1	532.3	27.4	270.9	80.3	< LOD	10.3	220.3	25.4	102.9	5.0
2	958.6	38.0	< LOD	72.7	24.9	14.0	350.4	32.5	48.8	5.4
3	< LOD	20.2	< LOD	34.2	< LOD	2.9	< LOD	21.0	85.2	3.0
4	105.3	17.2	< LOD	40.8	< LOD	4.7	35.4	17.7	59.1	3.0
5	< LOD	20.3	< LOD	37.7	< LOD	3.3	< LOD	21.4	75.9	3.0
6	118.4	15.8	63.7	39.8	< LOD	4.3	< LOD	23.3	74.6	3.1
7	<LOD	6.4	57.7	20.9	<LOD	2.7	<LOD	3.9	55.4	1.6
8	335.3	23.2	60.0	39.2	< LOD	7.8	81.4	21.6	58.2	3.6
9	11.6	4.8	21.1	12.3	<LOD	2.7	<LOD	4.5	60.5	1.8
10	< LOD	21.9	< LOD	36.1	< LOD	3.6	< LOD	23.1	84.1	3.3
11	<LOD	6.6	<LOD	15.3	<LOD	2.3	<LOD	4.2	101.4	2.1
12	<LOD	6.8	<LOD	16.5	<LOD	2.2	<LOD	4.3	73.3	1.8
13	<LOD	7.1	18.9	12.3	<LOD	2.2	<LOD	4.3	53.8	1.6
14	<LOD	6.0	<LOD	15.8	<LOD	2.0	<LOD	3.8	43.6	1.4
15	<LOD	7.6	66.1	21.3	<LOD	2.8	19.7	3.4	143.8	2.7
16	<LOD	8.9	46.1	26.5	<LOD	5.3	53.7	4.2	38.0	1.8
17	<LOD	6.3	<LOD	12.8	<LOD	2.1	<LOD	4.0	45.5	1.5
18	<LOD	6.9	<LOD	14.1	<LOD	2.2	<LOD	4.4	35.8	1.4
19	<LOD	5.8	<LOD	14.8	<LOD	2.2	<LOD	3.7	51.2	1.6
20	<LOD	5.6	<LOD	13.2	<LOD	2.0	<LOD	3.6	37.5	1.3
21	<LOD	5.8	<LOD	9.6	<LOD	2.5	<LOD	3.7	42.6	1.5
22	<LOD	6.4	<LOD	11.4	<LOD	2.2	<LOD	4.1	23.9	1.2
23	<LOD	6.6	37.2	18.4	<LOD	4.7	<LOD	3.9	52.3	1.9
24	<LOD	5.7	38.7	17.8	<LOD	3.1	<LOD	3.5	84.7	2.0
25	<LOD	6.9	55.9	22.9	<LOD	2.9	<LOD	4.4	32.0	1.4
26	148.8	10.3	237.0	57.6	<LOD	16.7	117.5	7.0	39.9	3.2
27	179.6	8.0	116.6	34.2	<LOD	6.9	32.8	4.5	59.0	2.5
28	<LOD	5.3	<LOD	21.3	<LOD	1.8	<LOD	3.4	51.1	1.5
29	19.6	6.2	57.1	25.8	<LOD	4.6	22.8	4.0	73.1	2.3
30	33.6	5.9	79.6	26.5	<LOD	4.7	12.6	3.7	52.3	2.0
31	188.9	11.8	203.8	69.0	<LOD	18.5	88.7	7.4	53.2	4.0
32	<LOD	6.4	<LOD	17.2	<LOD	2.1	<LOD	4.1	80.5	1.9
33	<LOD	6.5	<LOD	16.0	<LOD	2.2	<LOD	4.1	59.3	1.6
34	<LOD	7.4	36.3	18.1	<LOD	2.7	<LOD	4.8	68.2	1.9
35	119.4	10.0	220.7	74.3	<LOD	13.7	77.7	6.5	63.4	3.6
Residuo metalurgia	232.2	14.3	151.6	48.4	<LOD	50.6	76.4	8.5	<LOD	5.3

Tabla 8. Concentraciones analíticas (en mg/kg) obtenidas mediante FRX en las muestras de suelo recogidas (tiempo de medida: 180 s/muestra; <LOD: concentración inferior al límite de detección -Limit Of Detection-).

Muestra	Te	Te Error	Th	Th Error	Ti	Ti Error	U	U Error
1	< LOD	38.6	59.9	9.9	2533.9	130.8	< LOD	11.7
2	< LOD	46.1	35.9	17.2	2511.0	156.7	< LOD	17.5
3	< LOD	25.2	13.9	3.7	5526.5	106.2	< LOD	8.2
4	< LOD	30.1	25.5	5.1	6473.0	130.4	< LOD	9.2
5	< LOD	25.3	13.2	3.9	6042.6	120.6	< LOD	8.6
6	< LOD	26.9	14.8	4.3	5711.1	127.8	< LOD	8.9
7	< LOD	9.1	17.9	2.2	4630.2	70.6	< LOD	3.6
8	< LOD	36.0	15.9	7.1	4580.3	141.9	< LOD	11.7
9	< LOD	10.6	17.2	2.1	5093.0	66.7	< LOD	3.9
10	< LOD	27.1	18.3	4.5	5270.7	114.7	< LOD	9.1
11	< LOD	9.9	8.3	1.8	4504.3	77.6	< LOD	4.1
12	< LOD	10.2	10.8	2.0	6168.5	87.5	< LOD	4.4
13	< LOD	10.1	10.0	1.9	6441.5	81.9	< LOD	4.0
14	< LOD	9.1	8.0	1.6	5654.9	67.4	< LOD	3.7
15	< LOD	11.5	18.4	2.4	4390.5	82.0	< LOD	4.4
16	< LOD	13.3	29.1	3.3	5211.1	99.3	< LOD	4.9
17	< LOD	9.6	11.0	1.8	6803.8	76.6	< LOD	3.7
18	< LOD	10.5	5.9	1.7	4133.7	62.4	< LOD	3.9
19	< LOD	8.7	13.1	3.1	5851.8	84.5	< LOD	4.1
20	< LOD	8.5	19.0	2.8	5659.7	72.3	4.5	2.6
21	< LOD	8.8	35.1	4.5	6063.8	73.1	4.3	2.8
22	< LOD	9.7	9.6	2.2	6386.7	86.8	< LOD	4.2
23	< LOD	8.8	96.9	9.2	3830.1	66.4	< LOD	4.6
24	< LOD	8.3	58.6	6.3	4915.0	76.7	4.6	2.8
25	< LOD	10.2	18.4	2.3	4029.3	77.8	< LOD	3.5
26	< LOD	19.8	128.7	9.9	1970.1	91.5	< LOD	8.8
27	< LOD	14.7	72.2	5.1	3050.5	86.1	< LOD	5.3
28	< LOD	8.1	4.7	1.5	5438.8	77.0	< LOD	3.3
29	< LOD	13.7	29.6	3.3	4724.3	95.4	< LOD	5.1
30	< LOD	12.7	37.8	3.4	4407.0	88.8	< LOD	4.7
31	< LOD	21.7	181.7	13.2	1140.2	90.5	< LOD	10.2
32	< LOD	9.8	10.9	1.8	5746.7	75.4	4.9	2.6
33	< LOD	9.9	10.3	1.8	5800.0	75.6	6.5	2.8
34	< LOD	11.1	13.6	2.2	5098.0	79.3	< LOD	4.1
35	38.9	13.5	63.9	7.9	985.3	78.3	< LOD	7.7
Residuo metalurgia	< LOD	25.5	270.7	20.1	570.9	75.7	24.9	9.0

Tabla 9. Concentraciones analíticas (en mg/kg) obtenidas mediante FRX en las muestras de suelo recogidas (tiempo de medida: 180 s/muestra; <LOD: concentración inferior al límite de detección -Limit Of Detection-).

Muestra	V	V Error	W	W Error	Zn	Zn Error	Zr	Zr Error
1	102.2	50.6	< LOD	65.0	326.2	25.7	87.1	6.5
2	94.6	61.6	< LOD	95.6	248.0	31.0	230.9	12.4
3	129.3	38.7	< LOD	29.7	116.5	9.6	436.1	6.7
4	109.4	46.9	< LOD	38.5	124.3	12.7	667.0	9.2
5	124.2	43.9	< LOD	30.3	118.9	9.7	497.3	7.3
6	175.5	47.6	< LOD	37.6	466.1	19.2	482.6	7.6
7	152.7	20.4	< LOD	22.4	235.6	8.6	318.0	3.5
8	107.3	52.8	< LOD	59.2	935.4	33.6	419.2	9.2
9	134.2	18.9	< LOD	24.5	79.1	6.1	490.0	4.5
10	124.9	42.3	< LOD	35.0	141.5	11.8	482.0	7.6
11	173.9	23.2	< LOD	22.0	80.9	5.6	172.3	2.7
12	154.9	24.9	< LOD	22.1	102.1	6.0	281.7	3.3
13	156.6	23.0	< LOD	21.9	76.7	5.7	332.9	3.5
14	139.7	18.9	< LOD	20.0	50.8	4.5	322.4	3.2
15	134.2	24.1	< LOD	25.6	88.8	6.6	316.4	3.9
16	141.5	28.5	< LOD	34.2	88.1	8.9	223.4	3.9
17	148.9	21.1	< LOD	20.4	57.2	4.9	452.3	3.9
18	116.8	17.9	< LOD	21.4	55.9	5.0	227.2	3.0
19	151.8	24.1	< LOD	21.9	80.6	5.7	249.4	3.2
20	148.4	20.5	< LOD	19.4	48.5	4.4	395.4	3.5
21	132.7	20.3	< LOD	21.5	56.4	4.9	424.4	3.8
22	200.6	24.7	< LOD	21.7	51.8	4.8	311.2	3.4
23	105.9	19.2	< LOD	27.9	113.1	8.1	317.9	4.1
24	148.1	22.2	< LOD	22.3	131.5	6.9	284.7	3.4
25	116.0	22.6	< LOD	24.7	112.0	7.0	173.4	2.8
26	70.8	28.4	< LOD	86.2	510.2	34.9	15.2	4.5
27	92.7	25.6	< LOD	44.1	396.5	18.7	124.3	3.7
28	153.8	22.0	< LOD	19.0	93.3	5.3	273.0	3.0
29	156.3	27.8	< LOD	33.0	181.4	9.9	193.7	3.7
30	134.4	25.8	< LOD	31.3	148.0	9.0	163.8	3.3
31	52.1	29.7	< LOD	88.9	282.8	26.2	< LOD	6.8
32	187.5	21.6	< LOD	21.9	124.7	6.2	301.4	3.3
33	171.5	21.6	< LOD	21.6	135.2	6.5	277.7	3.2
34	161.0	22.8	< LOD	24.7	138.0	7.2	283.2	3.5
35	61.5	25.8	< LOD	72.4	171.2	19.5	< LOD	5.5
Residuo metalurgia	56.6	26.5	< LOD	151.4	298.6	39.7	< LOD	7.5

Ilustración 53. Concentraciones analíticas (en mg/kg) obtenidas mediante FRX en las muestras de suelo recogidas (tiempo de medida: 180 s/muestra; <LOD: concentración inferior al límite de detección -Limit Of Detection-).

Llama la atención la elevada concentración de arsénico y cobre en la muestra 26 que, como se puede observar en la Ilustración 17 y en la Ilustración 41, no se encuentra próximo a ninguna escombrera. En la proximidad de dicho punto se encontraron señales de la existencia de una antigua cantera de mármol, muy posiblemente más moderna que la mina de Cu. Sin embargo, esta queda situada al otro margen del arroyo de Parrazales, y el punto

26 está próximo a la confluencia del arroyo con el río Pisuerga, por su margen izquierda. Por lo tanto, el motivo de las altas concentraciones en este punto se puede deber a la acumulación de materiales arrastrados hacia lo que parece, en las fotos antiguas, un abanico del arroyo de Parrazales, que después la vegetación ha ayudado a mantener.

4.3.2. AGUA

Los resultados analíticos obtenidos: parámetros medidos in situ, parámetros calculados (dureza) y elementos analizados por ICP-MS, se muestran en la siguiente tabla:

Parámetro	pH	Temperatura	Orp	Cond. Eléctr.	TDS	Salinidad	Dureza	Ag	Al	As	Au	B	Ba	Be	Bi
unidades	uds.	°C	mV	µS/cm	mg/L	mg/L	mg/L CaCO ₃	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L
Concentración	7.82	8.6	53.8	73.6	49.9	32	269.4	1.55	57	68.9	0.008	50	41	<0.005	0.01
NCA RD 817/2015										50					

Parámetro	Ca	Cd	Ce	Co	Cr	Cs	Cu	Fe	Ga	Hf	Hg	In	K	La	Li
unidades	mg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	mg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	mg/L	µg/L	µg/L
Concentración	104	0.33	0.015	3	103	0.615	47.5	0.056	<0.05	<0.005	0.43	0.04	18.75	0.013	19.8
NCA RD 817/2015		0.25			50		120				0.07				

Parámetro	Mg	Mn	Mo	Na	Nb	Ni	P	Pb	Pd	Pt	Rb	Re	S	Sb	Sc
unidades	mg/L	µg/L	µg/L	mg/L	µg/L	µg/L	mg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	mg/L	µg/L	µg/L
Concentración	2.25	6.45	16.65	1865	0.012	3.7	1.835	511	0.051	0.009	14.6	0.048	1250	586	2.62
NCA RD 817/2015						20		7.2							

Parámetro	Se	Si	Sn	Sr	Ta	Te	Th	Ti	Tl	U	V	W	Y	Zn	Zr
unidades	µg/L	mg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L
Concentración	116	68.4	<0.05	179	<0.01	0.01	0.007	<0.2	0.252	1.16	14.45	1.86	0.022	38.2	0.11
NCA RD 817/2015	1													500	

Tabla 10. Resultados analíticos obtenidos en la muestra de agua del arroyo de Parrazales (NCA: Normas de Calidad Ambiental, según lo establecido en el RD 817/2015).

4.4. INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS

4.4.1. SUELO

Para ayudar a la interpretación de resultados, nos valdremos de un análisis estadístico y la elaboración de mapas geoquímicos. Es importante destacar que, para el análisis estadístico y los mapas de isoconcentraciones, únicamente se han considerado los elementos con mayor presencia en las muestras. Se han despreciado aquellos elementos cuyas concentraciones en la mayoría de las muestras se encuentran por debajo del nivel de detección analítico. Para aquellos elementos que resultan interesantes, pero presentan valores inferiores al límite de detección sólo en alguna de las muestras, se ha tomado como valor de concentración la mitad del error en ese caso.

4.4.1.1. ANÁLISIS ESTADÍSTICO

A continuación, se realiza un estudio estadístico univariante y multivariante de los resultados analíticos de las muestras de suelo, por medio del programa SPSS (Statistical Package for the Social Sciences).

4.4.1.1.1. ANÁLISIS ESTADÍSTICO UNIVARIANTE

El análisis univariante estudia de forma individual la distribución de cada variable mediante la determinación de los siguientes parámetros:

- Media (\bar{x}): representa el valor promedio de una serie de datos. Para una serie de “n” datos de valores “ x_i ”, la expresión que permite calcular la media es:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \times \sum_{i=1}^n x_i$$

Siendo:

n: número total de datos

x_i : valor de la variable “x” para cada caso i.

- Desviación típica (σ_x): representa la dispersión del conjunto de datos con respecto al valor promedio. Para una serie de “n” datos de valores “ x_i ”, la expresión que permite calcular la desviación típica es:

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

Siendo:

n: número total de datos

x_i : valor de la variable “x” para cada caso i.

\bar{x} : media aritmética

- Asimetría: permite identificar si los datos se distribuyen de forma uniforme alrededor del punto central (media aritmética). Para una serie de “n” datos de

valores “ x_i ”, la expresión que permite calcular el coeficiente de asimetría de Fisher es:

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

Siendo:

n: número total de datos

x_i : valor de la variable “x” para cada caso i.

\bar{x} : media aritmética

σ_x : desviación típica

En función del valor del coeficiente de asimetría de Fisher se distinguen tres curvas diferentes en función de su asimetría (SPSS Free, 2021):

- Asimetría negativa ($A_s < 0$): la mayor cantidad de datos tienen valores menores que la media aritmética.
 - Asimetría negativa ($A_s = 0$): los valores se distribuyen aproximadamente en la misma cantidad de valores a ambos lados de la media aritmética.
 - Asimetría negativa ($A_s > 0$): la mayor cantidad de datos tienen valores mayores que la media aritmética.
- Curtosis (k): representa la mayor o menor cantidad de datos que se concentran en torno a los valores centrales. Para una serie de “n” datos de valores “ x_i ”, la expresión que permite calcular el coeficiente de curtosis de Fisher es:

$$k = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^4}{n \times (\sigma_x)^4}$$

Siendo:

n: número total de datos

x_i : valor de la variable “x” para cada caso i.

\bar{x} : media aritmética

σ_x : desviación típica

La distribución de los datos, en función del coeficiente de curtosis, puede ser de tres tipos (SPSS Free, 2021):

- Leptocúrtica ($k < 0$): grado de concentración alto en torno a los valores centrales de la variable.
- Mesocúrtica ($k = 0$): grado de concentración medio en torno a los valores centrales de la variable.
- Platicúrtica ($k > 0$): grado de concentración bajo en torno a los valores centrales de la variable.

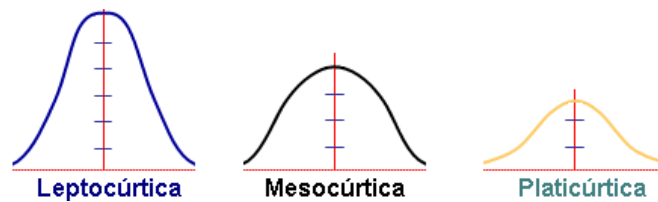


Ilustración 54. Distribución de los datos en función del coeficiente de Curtosis (SPSS Free, 2021).

- Dispersión relativa (DR): permite medir la homogeneidad de la distribución de los datos. La expresión que permite calcular la dispersión relativa es:

$$DR = \frac{\sigma_x}{\bar{x}}$$

Siendo:

\bar{x} : media aritmética

σ_x : desviación típica

A continuación, se pueden observar los resultados obtenido en el análisis estadístico univariante:

	N	Mínimo	Máximo	Media	Desviación típica	Asimetría	Curtosis	Dispersión relativa
Ag	35	1.5	128	9.9	22.1	4.8	25.1	2.2
As	35	10	51331	7901	14436	2.2	4	1.8
Ba	35	7.8	332.8	85.6	100.6	1	-0.3	1.2
Ca	35	272.9	63520	11323.4	14285	2.4	5.5	1.3
Co	35	31.3	799.3	195	196.2	1.9	3	1
Cr	35	14	131	77	32	-0.3	-0.6	0.4
Cu	35	20	27438	2579	5076	3.9	17.4	2
Fe	35	19093	850300	121655	185858	2.7	7.2	1.5
K	35	4348.1	30725.4	17486.9	5673	-0.2	0.4	0.3
Mn	35	233.2	4266.7	1334	1188	1.6	1.2	0.9
Mo	35	1.2	23	3.9	4	3.6	16.1	1
Ni	35	5.4	134.9	39.6	39.8	1.2	0.4	1
Pb	35	3.6	7378	448.8	1430	4.1	17.7	3.2
Rb	35	18.2	122	78.6	28	-0.6	-0.4	0.4
S	35	95.9	6003.9	887.4	1489	2.4	4.9	1.7
Sb	35	2.7	958.6	81.4	189	3.6	14.3	2.3
Sr	35	23.9	143.8	61.8	23.6	1.4	3.1	0.4
Th	35	5	182	33	37.8	2.5	7.1	1.2
Ti	35	985.3	6803.8	4765.1	1492	-1.1	0.6	0.3
V	35	52.1	200.6	136.4	32.1	-0.5	0.4	0.2
Zn	35	48.5	935.4	176.2	175.4	2.9	9.9	1
Zr	35	2.7	667	292.4	150.9	0	0.1	0.5

Tabla 11. Descriptivos univariantes.

Destaca la elevada concentración media de Cu en los suelos, de más de 2500 mg/kg, variando desde 20 ppm (muestra 22, aguas arriba de la explotación minera y por tanto fuera del dominio de dispersión) a 2,7% (muestra 26). Resulta también muy relevante la concentración de As, con un valor medio de más de 7900 ppm en la zona estudiada, y una concentración del 5% en la muestra 2, tomada al pie de una de las escombreras en la zona minera.

Por otro lado, destaca la elevada dispersión relativa (cociente entre desviación típica y media) de elementos relacionados con la explotación minera, como Pb, Sb, Ag, Cu, As y S, lo que indica su distribución heterogénea en los suelos muestreados (alta variabilidad de concentraciones de unos puntos a otros), mientras que otros elementos como V, Ti, K, Rb o Sr presentan una baja dispersión relativa, lo que indica que su distribución es homogénea en la zona muestreada, como corresponde a elementos de origen natural (geogénico).

4.4.1.2. ANÁLISIS ESTADÍSTICO MULTIVARIANTE

El análisis multivariante estudia dos o más variables de forma simultánea. En primer lugar, se ha determinado el coeficiente de correlación lineal de Pearson (r), el cual mide

la relación lineal existente entre dos variables aleatorias consecutivas mediante la siguiente expresión:

$$r = \frac{\sum_{i=1}^n ((x_i - \bar{x}) \times (y_i - \bar{y}))}{\sigma_x \times \sigma_y}$$

Siendo:

n: número total de datos

x_i : valor de la variable “x” para cada caso i.

\bar{x} : media aritmética de la variable “x”

σ_x : desviación típica de la variable “x”

y_i : valor de la variable “y” para cada caso i.

\bar{y} : media aritmética de la variable “y”

σ_y : desviación típica de la variable “y”

Este coeficiente, de rango -1 a 1, indica que cuando su valor es próximo a 1 la correlación entre las dos variables analizadas es elevada, cuando su valor es próximo a cero no existe correlación entre las variables, y cuando su valor es próximo a -1 la correlación es negativa. A continuación, se muestra la matriz de correlación de los elementos analizados, en la que se puede observar los coeficientes de Pearson de las distintas parejas de elementos:

	Ag	As	Ba	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	K	Mn	Mo	Ni	Pb	Rb	S	Sb	Sr	Th	Ti	V	Zn	Zr	
Ag	1																						
As	0,72	1																					
Ba	0,51	0,82	1																				
Ca	0,23	0,72	0,75	1																			
Co	0,66	0,84	0,70	0,51	1																		
Cr	-0,46	-0,33	-0,25	-0,31	-0,15	1																	
Cu	0,29	0,66	0,60	0,57	0,63	-0,19	1																
Fe	0,53	0,95	0,79	0,78	0,76	-0,26	0,56	1															
K	-0,35	-0,68	-0,60	-0,75	-0,59	0,20	-0,48	-0,70	1														
Mn	0,31	0,73	0,73	0,79	0,48	-0,23	0,64	0,74	-0,50	1													
Mo	0,87	0,72	0,47	0,25	0,62	-0,41	0,27	0,58	-0,35	0,29	1												
Ni	0,43	0,73	0,85	0,75	0,56	-0,48	0,70	0,68	-0,51	0,78	0,31	1											
Pb	-0,11	-0,15	-0,23	-0,08	-0,09	-0,10	-0,05	-0,13	-0,07	-0,12	0,15	-0,25	1										
Rb	-0,51	-0,76	-0,71	-0,76	-0,69	0,27	-0,52	-0,74	0,91	-0,59	-0,45	-0,61	0,05	1									
S	0,50	0,90	0,77	0,85	0,72	-0,32	0,63	0,94	-0,75	0,71	0,54	0,70	-0,13	-0,78	1								
Sb	0,95	0,71	0,57	0,33	0,60	-0,55	0,31	0,53	-0,37	0,41	0,78	0,58	-0,13	-0,55	0,50	1							
Sr	-0,03	-0,12	0,13	0,10	-0,10	-0,03	-0,10	-0,11	0,07	0,11	-0,16	0,18	-0,04	0,08	-0,10	0,03	1						
Th	0,22	0,72	0,58	0,70	0,62	-0,16	0,64	0,80	-0,66	0,66	0,38	0,52	0,31	-0,61	0,73	0,25	-0,08	1					
Ti	-0,48	-0,82	-0,76	-0,83	-0,71	0,24	-0,59	-0,83	0,81	-0,74	-0,48	-0,65	-0,03	0,86	-0,86	-0,51	-0,06	-0,75	1				
V	-0,43	-0,60	-0,49	-0,37	-0,57	0,38	-0,57	-0,56	0,56	-0,42	-0,43	-0,46	-0,10	0,56	-0,46	-0,46	0,09	-0,68	0,58	1			
Zn	0,31	0,45	0,48	0,37	0,39	-0,42	0,62	0,37	-0,31	0,48	0,12	0,77	-0,12	-0,36	0,39	0,47	0,04	0,31	-0,39	-0,40	1		
Zr	-0,21	-0,59	-0,53	-0,65	-0,54	-0,25	-0,44	-0,63	0,58	-0,62	-0,24	-0,33	0,06	0,61	-0,64	-0,23	0,06	-0,56	0,77	0,22	-0,14	1	

Tabla 12. Matriz de correlación de los elementos analizados en las muestras de suelos

En la anterior matriz se aprecian parejas de elementos muy correlacionados, como Ag-Sb, As-S, Fe-As, entre aquellos relacionados con la mineralización, así como otras entre elementos de origen natural, no influenciados por ella, como K-Rb (elementos alcalinos, muy próximos en la tabla periódica).

En segundo lugar, para el análisis multivariante, se ha llevado a cabo el **análisis de agrupamiento o clustering**: a partir de la información de un número de datos determinado, se emplea la distancia euclídea (D) como indicador de parecido entre dichos datos. Esta distancia, D, sirve para agrupar las variables, creando grupos mediante el método de Ward, dando lugar a un dendrograma que representa, en forma de diagrama de árbol, las interrelaciones entre los diferentes elementos. La distancia euclídea se calcula mediante la siguiente expresión:

$$D = \sqrt{(x_i - y_i)^2}$$

Siendo:

x_i : valor de la variable “x” para cada caso i.

y_i : valor de la variable “y” para cada caso i

El siguiente dendrograma asocia los distintos elementos de acuerdo con sus respectivas distancias euclídeas al cuadrado, mediante el método de Ward:

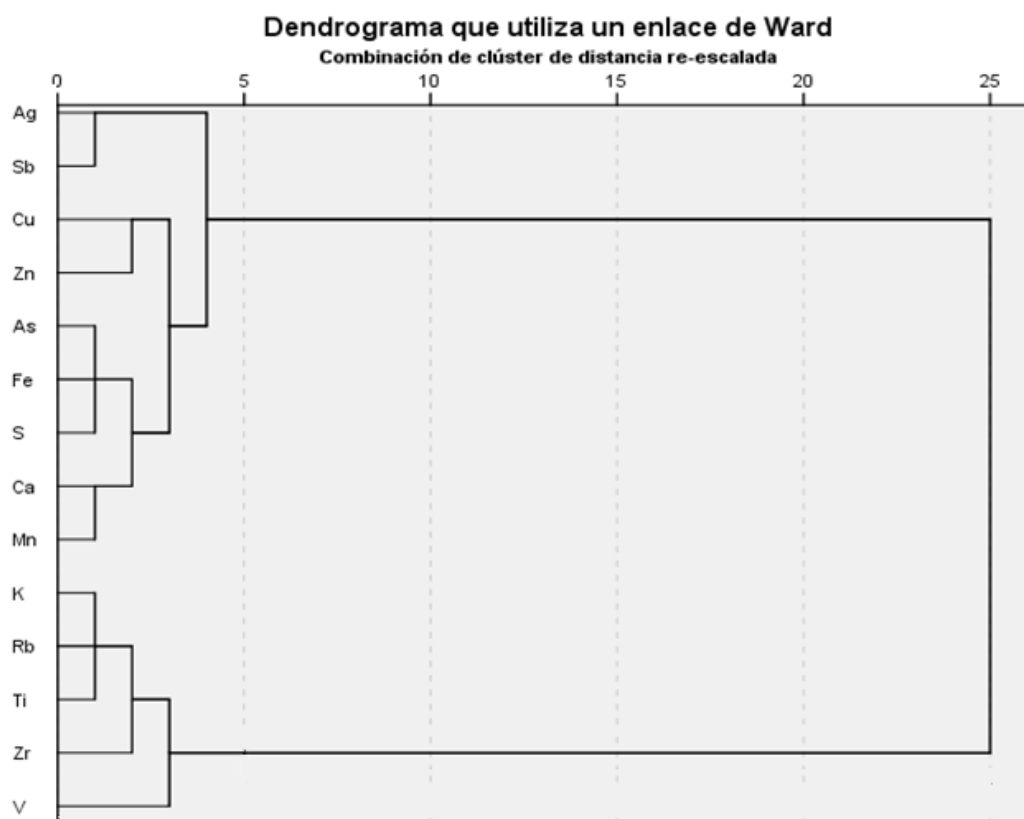


Ilustración 55. Dendrograma de variables o elementos analizados (Método de Ward; distancia euclídea al cuadrado).

Se observan dos grandes grupos de variables. El primero está constituido por aquellos elementos presentes o relacionados con la mineralización: Cu, Zn, Ag y Sb. La particular asociación Sb-Ag se debe a la presencia de minerales de la serie tetraedrita-tennatita (cobres grises) evidenciada en los estudios de microscopía óptica. La agrupación S-Fe-As se explica por la presencia de granos de arsenopirita en la fracción mineral del suelo (más detalles en el apartado de microscopía electrónica). A mayor distancia de éstos, pero dentro del mismo grupo, se encuentran elementos asociados al encajante de la mineralización: Ca (presente en la calcita que forma el mármol) y Mn (presente posiblemente como carbonato u óxido).

El segundo grupo está integrado por otros elementos de origen geogénico, natural, no relacionado con la mineralización, como indican sus concentraciones y su baja dispersión relativa. Destaca la asociación de los elementos alcalinos K-Rb – ya comentada – y la de Ti-Zr-V, elementos de transición próximos en la tabla periódica y geoquímicamente afines.

A continuación, se muestra el dendrograma que agrupa los casos o muestras según su afinidad:

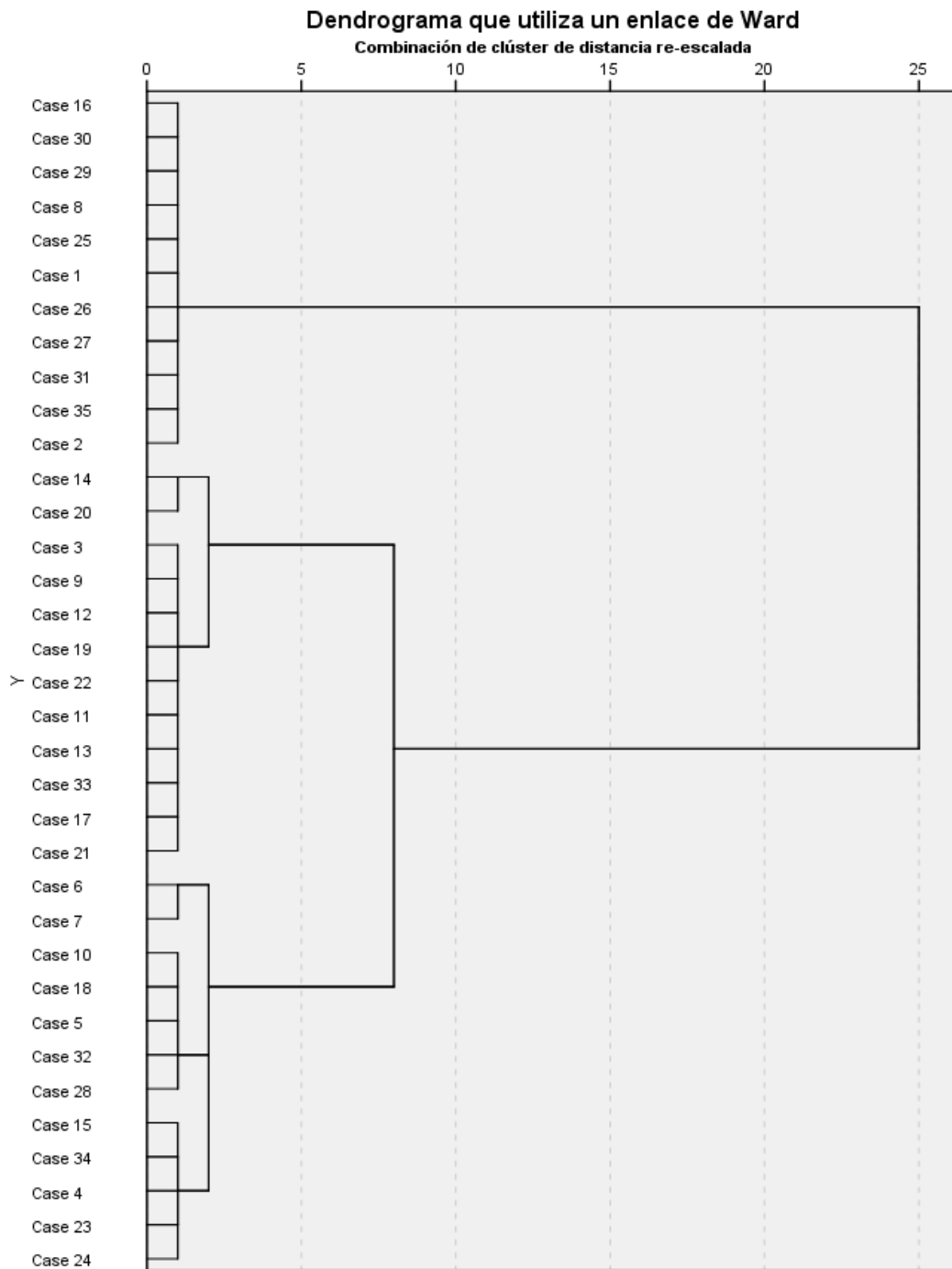


Ilustración 56. Dendrograma de casos o muestras analizadas (Método de Ward; distancia euclídea al cuadrado).

Se observan dos grandes grupos de casos. El primero está constituido por las muestras con mayores concentraciones en aquellos elementos presentes en la mineralización y que dan lugar a las mayores anomalías, destacando las muestras 26, 27, 31, 35 y 2 (con mayor contenido en Cu, As, Ag o Sb) y otras muestras tomadas en la proximidad de las

escombreras en la zona minera y en la antigua planta de tratamiento. Estas muestras de suelo reproducen el efecto conjunto de la dispersión natural de la mineralización y el posterior debido a la acción antrópica.

El último grupo integraría al resto de muestras que, habiendo sido recogidas en áreas de menor influencia minera, no presentan tan elevada concentración en los citados elementos.

4.4.1.2. MAPAS GEOQUÍMICOS

Para la elaboración de los mapas geoquímicos se ha empleado el programa Surfer, el cual permite crear mapas de isoconcentraciones de los elementos en el terreno muestreado.

En este caso, se han asignado coordenadas a los puntos de muestreo tomando como origen de coordenadas (0,0) el nodo 11, punto situado más a la izquierda de la malla. Se han seleccionado para su representación espacial, aquellos elementos más relevantes para este estudio, los cuales se pueden observar en la siguiente tabla:

Nº	X	Y	Ag	As	Cu	Fe	K	Rb	S	Sb	Zn
1	10	60	37.5	20173.6	6571	19	1.2	36.2	1485	532.3	326.2
2	20	55	127.6	51330.8	3115	48.9	1.2	28.3	3436	958.6	248
3	30	50	7.4	1064.8	864	3	1.9	99	151	10.1	116.5
4	55	40	9.1	4513.6	2645	6	2.1	80.7	199	105.3	124.3
5	50	35	7.5	1927.6	509	4.2	1.9	98.5	554	10.2	118.9
6	100	50	8.1	4136.8	3632	5	2	93.6	914	118.4	466.1
7	130	60	1.7	2327.7	1604	2.8	1.4	67.4	784	3.2	235.6
8	150	50	18.8	12249.2	6844	15	1.8	77.2	786	335.3	935.4
9	153	40	2	1392.7	508	2.5	1.8	69.6	274	11.6	79.1
10	200	0	8.1	1774.8	1597	4.8	2.2	103.5	178	10.9	141.5
11	0	0	1.8	580.8	230	3.8	2.6	103.1	136	3.3	80.9
12	100	0	1.9	267.6	52	3.9	2.4	122.3	132	3.4	102.1
13	300	0	1.9	576.6	680	3.3	2.3	103.5	131	3.5	76.7
14	400	0	1.7	191.8	34	1.9	2.1	91.9	96	3	50.8
15	500	0	2.2	1428.9	710	5.8	2	84.4	150	3.8	88.8
16	0	100	2.6	9647.5	2533	11.9	1.7	70.8	196	4.5	88.1
17	100	100	1.8	434	308	2.4	1.8	83.6	110	3.2	57.2
18	200	100	2	469.3	31	3.5	1.6	88.1	105	3.4	55.9
19	300	100	1.7	66.3	67	4	2.4	100.9	136	2.9	80.6
20	400	100	1.6	32	34	2.3	2.2	106.3	111	2.8	48.5
21	500	100	1.7	9.7	42	2.9	2	117.5	106	2.9	56.4
22	200	200	1.9	262	20	4.8	3.1	117.5	143	3.2	51.8
23	700	200	1.8	974.9	2771	4.9	1.4	68.7	354	3.3	113.1
24	800	200	1.6	15.1	860	3.9	1.6	87.1	145	2.8	131.5
25	700	300	1.9	2388.2	989	7.1	1.2	43.5	737	3.4	112
26	800	300	26	47115.3	27438	49.5	1	40.5	4089	148.8	510.2
27	600	400	18.7	13005.9	12157	18.8	1.2	45.5	2593	179.6	396.5
28	700	400	1.5	227.6	95	2.9	1.3	61.5	385	2.7	93.3
29	800	400	2.6	6321.8	792	13	1.6	78.6	211	19.6	181.4
30	400	500	2.3	7550.6	858	11.6	1.7	64.9	648	33.6	148
31	500	500	17.2	47729.6	5663	85	0.5	27	5030	188.9	282.8
32	600	500	1.9	270.7	60	3.2	1.7	88.6	286	3.2	124.7
33	300	600	1.8	338.7	77	2.9	2.3	108.9	116	3.2	135.2
34	400	600	2.1	1732.4	255	6.2	1.6	75.3	152	3.7	138
35	500	600	15.2	33990.5	5606	55.1	0.4	18.2	6004	119.4	171.2

Ilustración 57. Datos empleados para la elaboración de los mapas geoquímicos en Surfer (Concentraciones en mg/kg excepto Fe y K (en %)).

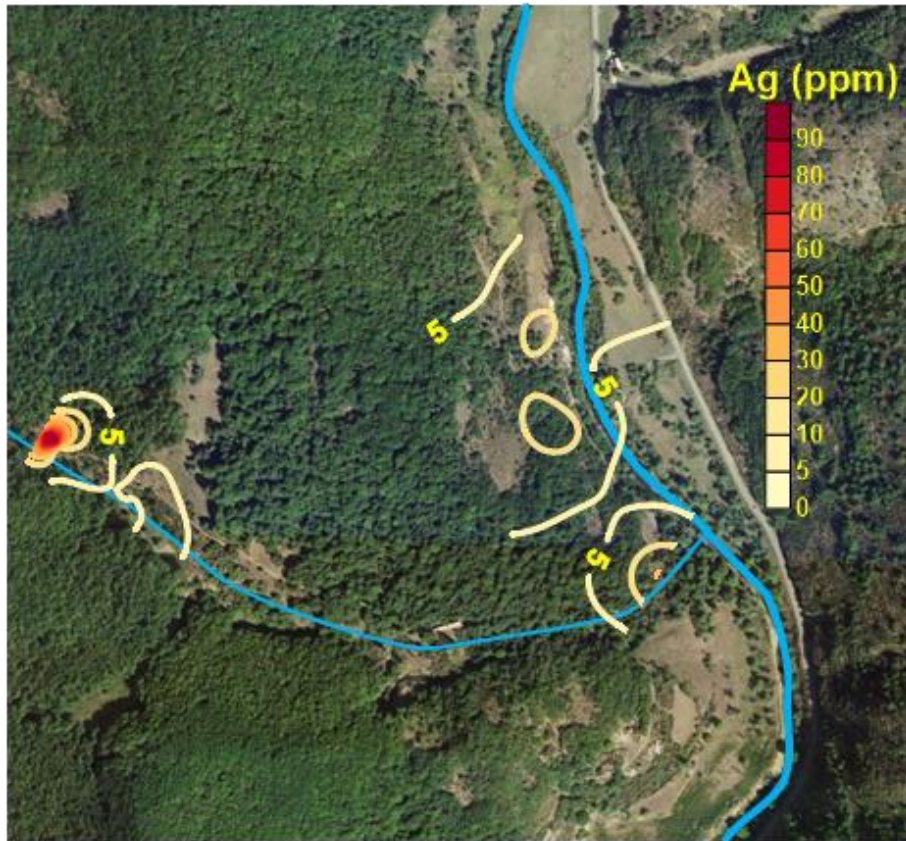


Ilustración 58. Mapa de isoconcentraciones de Ag (ppm) en la zona muestreada.

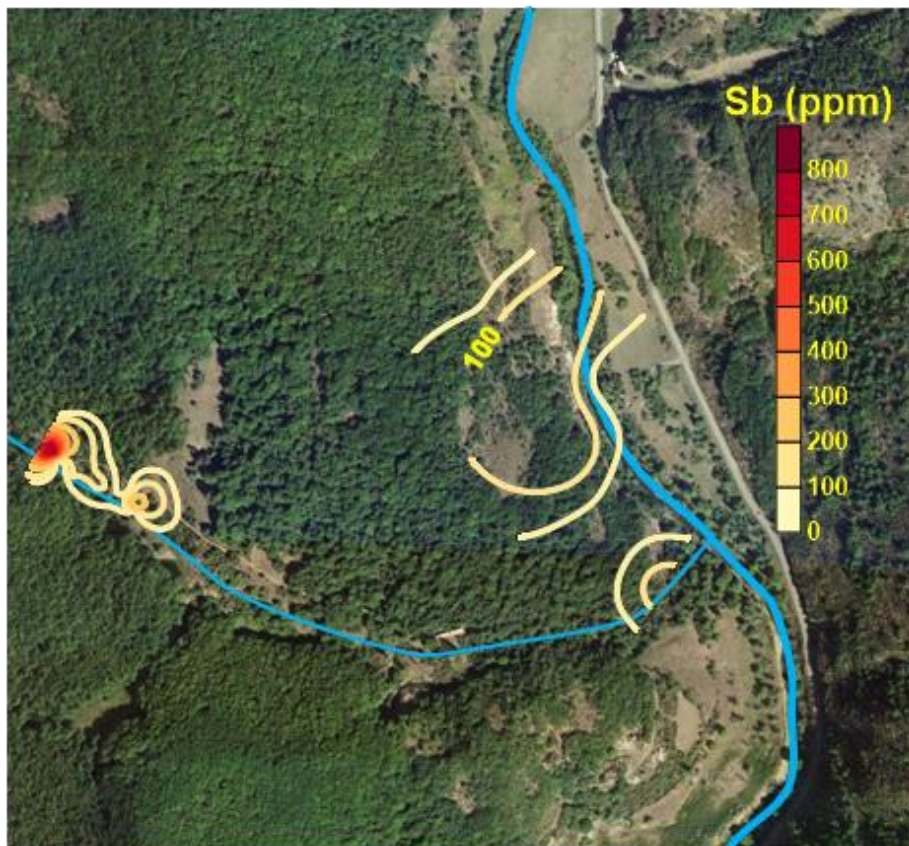


Ilustración 59. Mapa de isoconcentraciones de Sb (ppm) en la zona muestreada

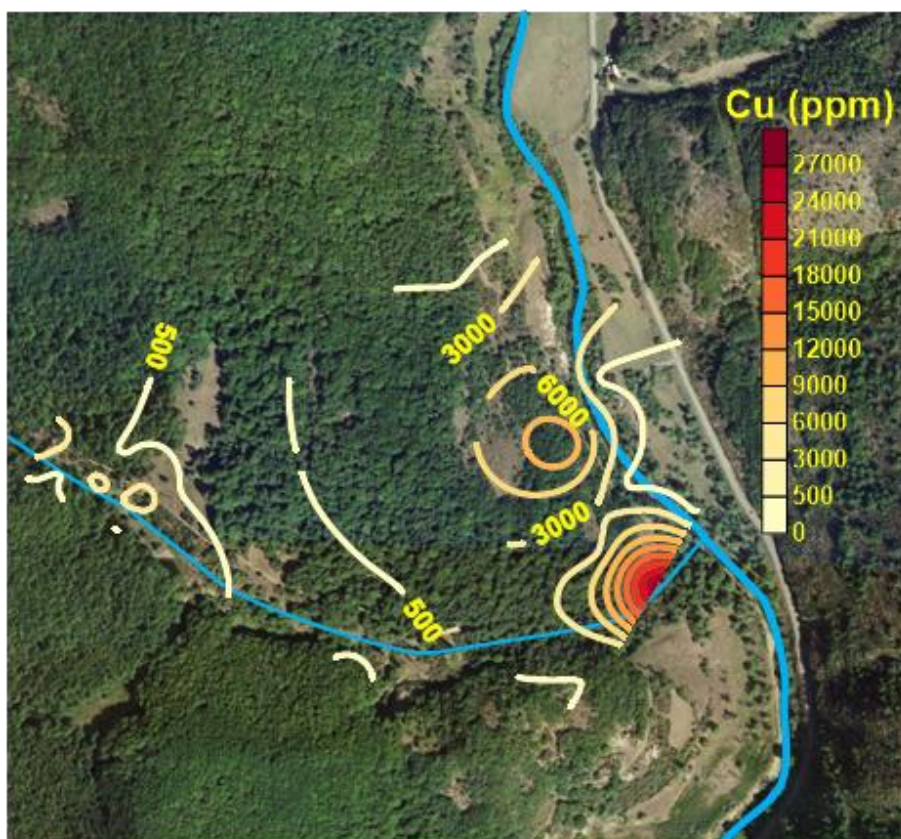


Ilustración 60. Mapa de isoconcentraciones de Cu (ppm) en la zona muestreada.

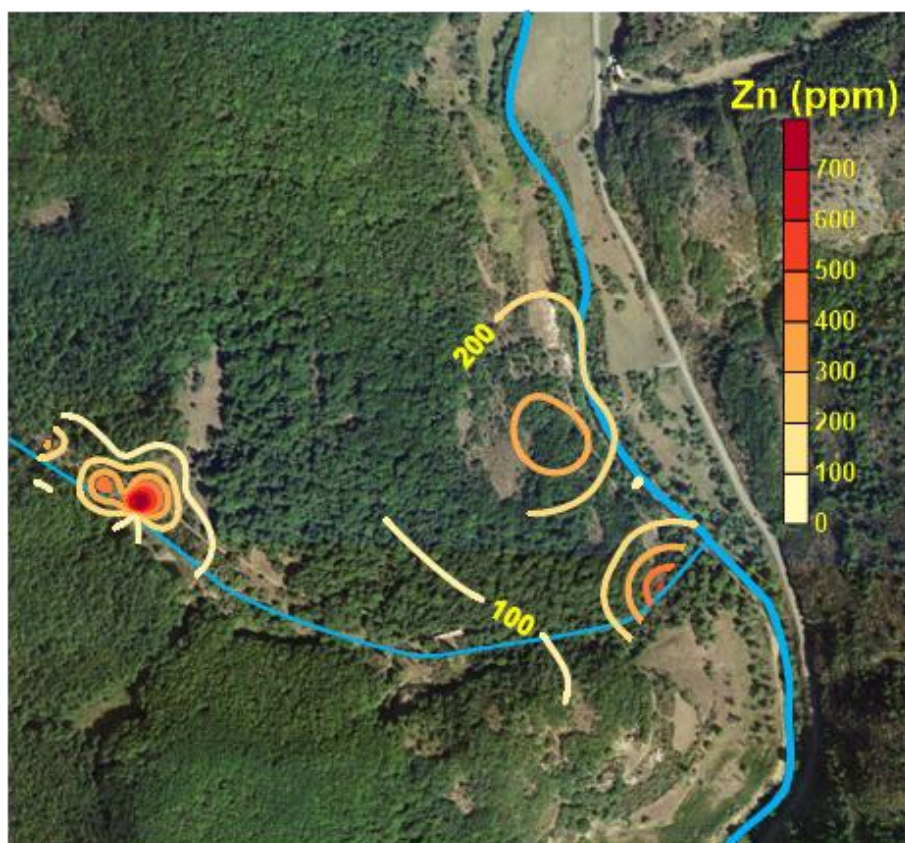


Ilustración 61. Mapa de isoconcentraciones de Zn (ppm) en la zona muestreada.

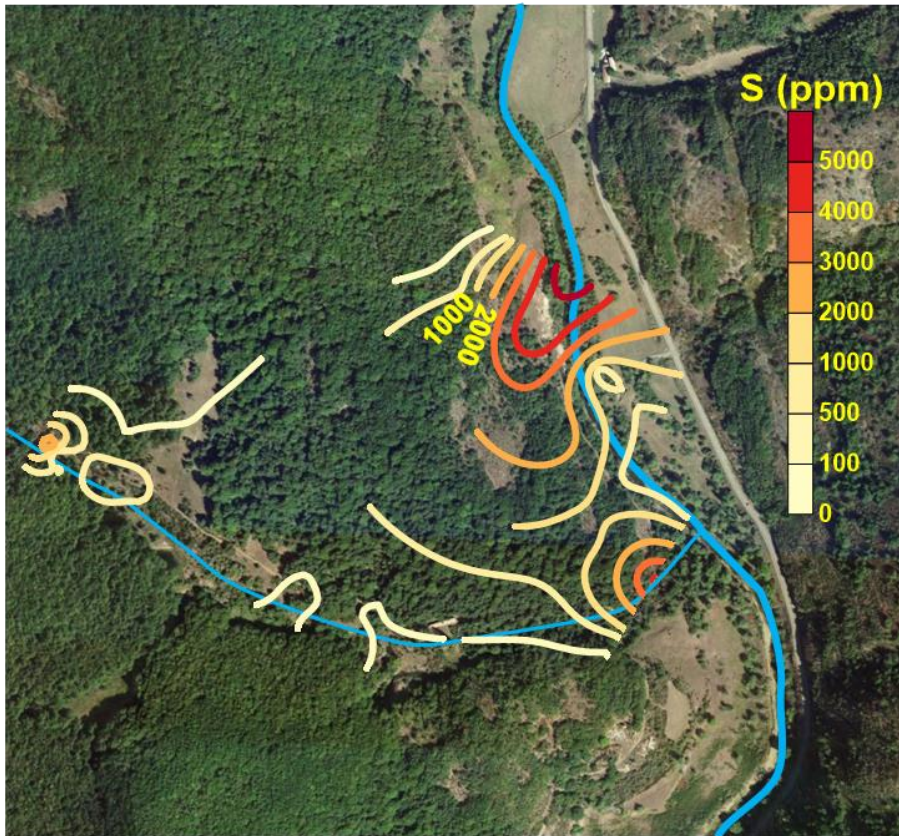


Ilustración 62. Mapa de isoconcentraciones de S (ppm) en la zona muestreada.

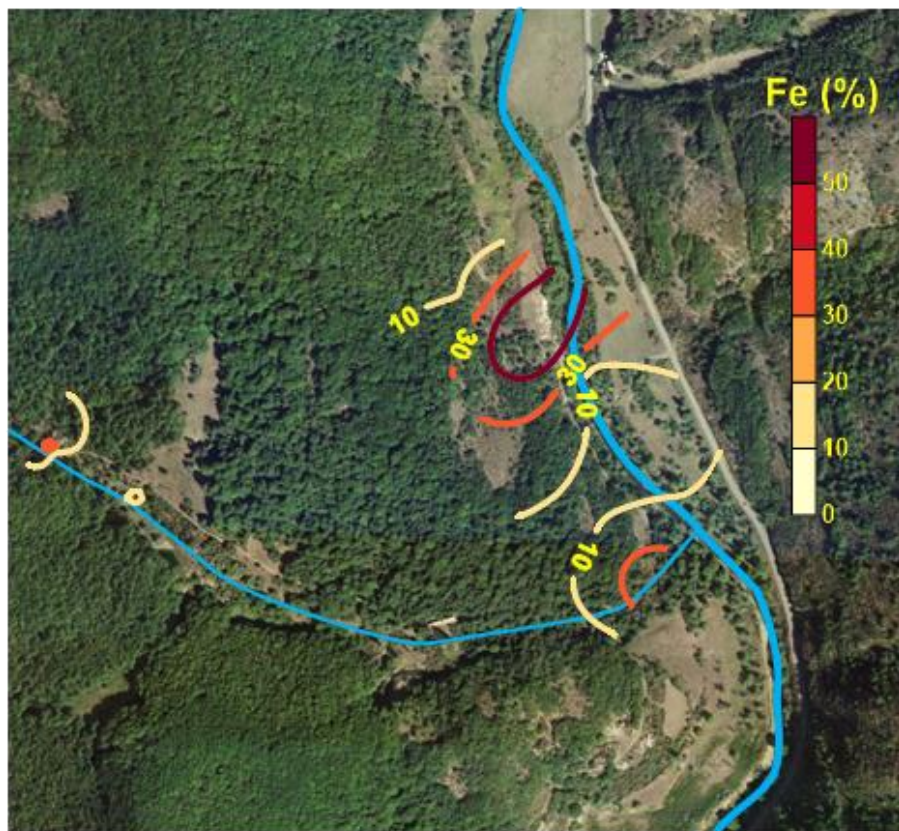


Ilustración 63. Mapa de isoconcentraciones de Fe (%) en la zona muestreada.

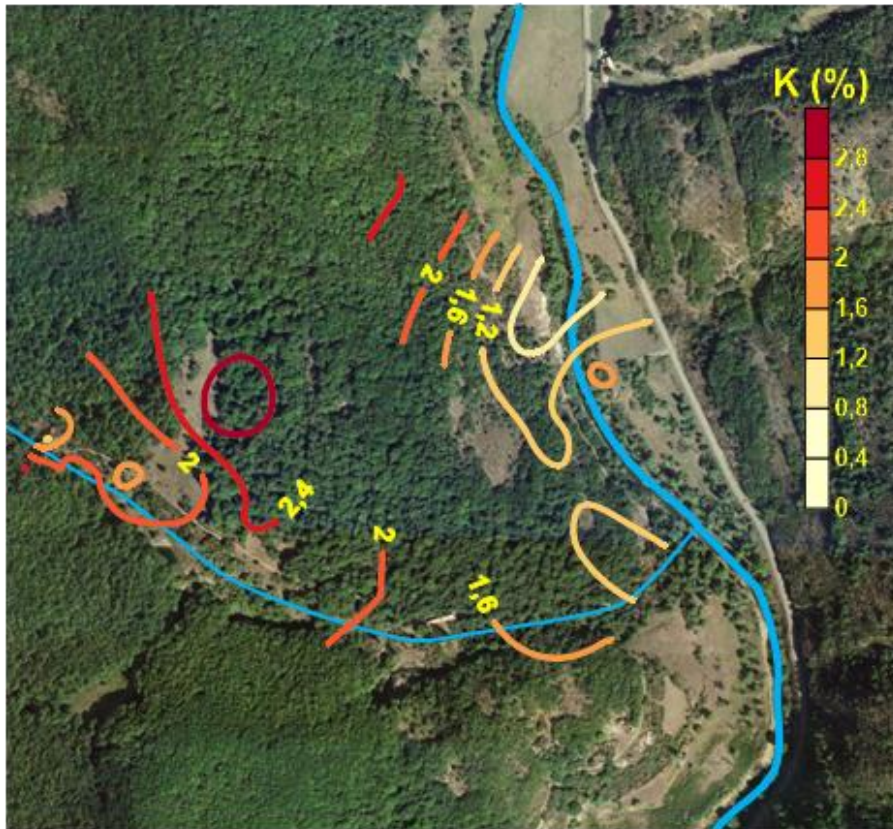


Ilustración 64. Mapa de isoconcentraciones de K (%) en la zona muestreada.

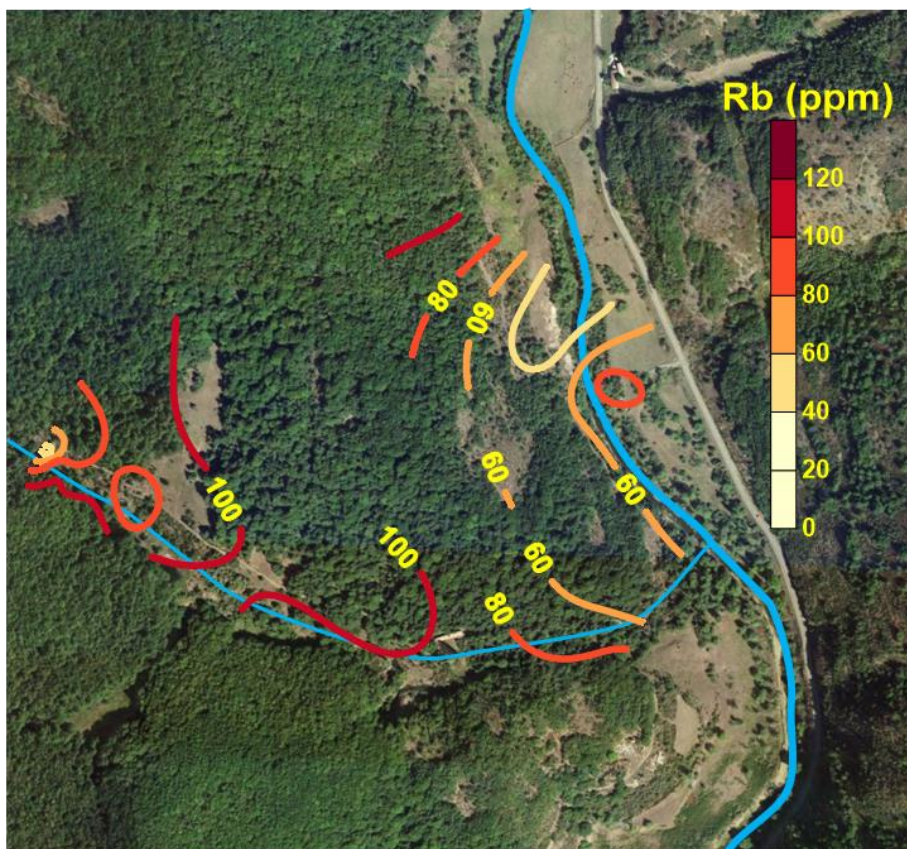


Ilustración 65. Mapa de isoconcentraciones de Rb (ppm) en la zona muestreada.

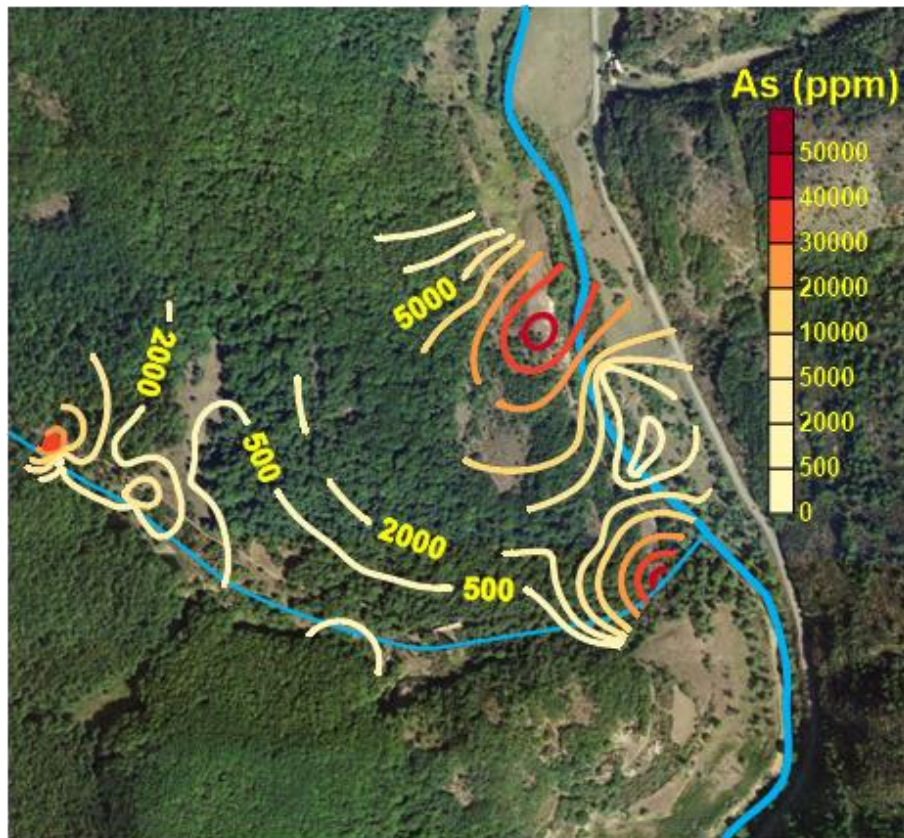


Ilustración 66. Mapa de isoconcentraciones de As (ppm) en la zona muestreada.

Como cabría esperar, al igual que se observó en el análisis estadístico, los mapas geoquímicos de aquellos elementos relacionados con la explotación minera tienen una distribución análoga en el terreno. Los mapas Ag y Sb, así como los mapas Cu y Zn, son análogos entre sí, presentando anomalías en los mismos puntos: la mina, la planta de tratamiento y el punto 26; lo mismo ocurre con S y Fe. En cambio, los elementos como K y Rb, de origen geogénico presentan una distribución espacial diferente a los anteriores, aunque similar entre sí. Por otro lado, podemos observar que el As, por su mayor movilidad geoquímica, muestra una mayor dispersión desde las fuentes pendiente abajo.

Se estima que la muestra 26 presenta contenidos tan elevados en los elementos relacionados con la mineralización, porque se trata de la zona de desembocadura del arroyo Parrazales, el cual lleva medio siglo discurriendo a través de la zona de escombreras y arrastrando material de éstas, que se fue acumulando en el abanico de su desembocadura en el río Pisuerga. Sería interesante recoger más muestras en esta zona de desembocadura y en los sedimentos de dicho arroyo y del Pisuerga aguas abajo de recibir sus aguas.

Por otro lado, es importante señalar que la muestra denominada “residuo de metalurgia”, cuyos resultados analíticos se encuentran recogidos en las tablas del apartado 4.3, fue tomada en la zona de las antiguas instalaciones metalúrgicas y, al no tratarse de una muestra de suelo como el resto de las muestras tomadas, no se puede integrar con el análisis de los suelos. Resultan muy destacables las elevadísimas concentraciones obtenidas en esta muestra, con un 72% de Fe, casi un 25% de As y 232 ppm de Sb, lo cual es coherente con las altas concentraciones medidas en las muestras de suelo situadas en torno a la planta de tratamiento metalúrgico.

4.4.2. AGUA

De acuerdo con los parámetros medidos en la muestra de agua del arroyo de Parrazales, se trata de un agua de mineralización muy débil, con un pH neutro. Su potencial redox es positivo, como corresponde a un medio oxidante. Su salinidad y contenido en sólidos disueltos son reducidos, pero según su contenido en Mg y sobre todo en Ca (relacionado con las litologías calcáreas que atraviesa – ver fig. 66-) es un agua dura.

En lo que se refiere a las concentraciones analíticas de metales y metaloides, comparando con los valores límite establecidos en el Real Decreto 817/2015, de 11 de septiembre, por el que se establecen los criterios de seguimiento y evaluación del estado de las aguas superficiales y las normas de calidad ambiental, dichos límites son excedidos en cuanto a su contenido en As, Cd, Cr, Hg, Pb y Se. Destacan especialmente los elevados contenidos en Se y Pb (en torno a dos órdenes de magnitud por encima de su umbral correspondiente) y que se pueden relacionar con la mineralización, pese a que el contenido de Se en los suelos es inferior al límite de detección en casi todas las muestras analizadas (esto mismo también se puede decir del Hg). Las normas de calidad ambiental consideradas establecen unos límites del contenido en Cu más permisivos cuanto mayor es la dureza del agua, lo que en este caso ayuda a que la concentración de este metal esté por debajo del límite correspondiente. Por tanto, aunque se trata de un análisis aislado, parece que la zona minera ejerce una cierta afección a las aguas del arroyo que la atraviesa y ello podría causar efectos negativos para los ecosistemas asociados.

5. ANÁLISIS DE RIESGOS

5.1. ANTECEDENTES

Según el Real Decreto 9/2005, de 14 de enero, un suelo contaminado es *“todo aquel cuyas características físicas, químicas o biológicas han sido alteradas negativamente por la presencia de componentes de carácter peligroso de origen humano, en concentración tal que comporte un riesgo para la salud humana o el medio ambiente, de acuerdo con los criterios y estándares que se determinen por el Gobierno”*.

El origen principal de los suelos contaminados es su uso indiscriminado para cubrir las necesidades de la actividad humana, ya que se trata de un recurso no renovable a corto y medio plazo, y por tanto presenta una capacidad limitada para soportar el creciente impacto que se ejerce sobre él. Las causas principales de la contaminación de suelos pueden agruparse en tres grupos principales (Generalitat de Catalunya, 2003):

- Mala gestión de residuos: vertederos incontrolados, acumulaciones incorrectas, abandono de industrias, etc.
- Prácticas incorrectas en instalaciones industriales: fugas en conducciones y tanques, almacenamiento incorrecto de productos y materias primas, etc.
- Accidentes: durante el transporte, el almacenamiento y la manipulación de productos.

Esta relación entre las actividades potencialmente contaminantes de suelo y los criterios y estándares para la declaración de suelos contaminados queda recogida en el Real Decreto 9/2005. Este RD establece que para que un suelo se designe como contaminado por un elemento metálico, su concentración debe superar el Nivel Genérico de referencia (NGR), el cual se define como: *“concentración de una sustancia contaminante en el suelo que no conlleva un riesgo superior al máximo aceptable para la salud humana o los ecosistemas”*.

Por tanto, si la concentración de un determinado elemento es menor que el NGR no hay riesgo. En cambio, un valor de concentración superior al NGR no implica la existencia de riesgo, sino que obliga a la realización de una valoración de riesgos para determinar la existencia, o no, de dicho riesgo. Por otro lado, si en un determinado elemento de un suelo se supera el NGR en 100 veces, la administración puede declararlo como contaminado,

por eso conviene hacer el análisis de riesgos, para valorar las zonas de ese suelo que sí puedan suponer riesgo y que por tanto estén contaminadas.

El conjunto de niveles genéricos de referencia de los contaminantes de relevancia para un suelo es establecido, por el órgano competente de la comunidad autónoma, atendiendo al uso actual y futuro de los suelos considerados, así como a la protección de la salud humana o, en su caso, a la protección de los ecosistemas.

Por otro lado, las comunidades autónomas que no dispongan de niveles genéricos de referencia para metales podrán adoptar los resultantes de sumar a la concentración media el doble de la desviación típica de las concentraciones existentes en suelos de zonas próximas no contaminadas y con sustratos geológicos de similares características.

En este caso, la zona de estudio pertenece a la Zona Cantábrica, que comprende los dos tercios orientales de la región asturiana y un amplio sector de la montaña leonesa y palentina. En ausencia en unos NGR específicos para Palencia, se consideran aplicables como referencia de comparación, los NGR definidos para el Principado de Asturias, ya que el sustrato geológico de la zona de estudio no difiere mucho del asturiano. Los NGR definidos para el Principado de Asturias y, por tanto, los empleados en este proyecto se muestran en la siguiente tabla:

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 ⁽¹⁾	40 ⁽¹⁾	40 ⁽¹⁾
Bario	7440-39-3	10000	10000	10000	1540
Berilio	7440-41-7	205	140	30	20
Cadmio	7440-43-9	200	20	20	2 ⁽²⁾
Cobalto	7440-48-4	300	105	25 ⁽³⁾	25 ⁽³⁾
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 ⁽⁴⁾	2135 ⁽⁴⁾	2135 ⁽⁴⁾
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 ⁽⁵⁾
Zinc	7440-66-6	10000	4550	4550	455

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

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

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

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

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

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

Tabla 13. NGR para metales pesados para la salud humana en el Principado de Asturias (BOPA, 2014).

Los NGR de algunos elementos son más permisivos si la litología sobre la que asientan los suelos son calizas. En este caso, las calizas del entorno del intrusivo – color rojo – se han transformado en mármol – trama azul – por el metamorfismo de contacto, y además sólo las muestras más occidentales se ubican en esa zona. Por tanto, y por ser conservadores, no se tomarán los NGR que corresponden a litologías calizas.

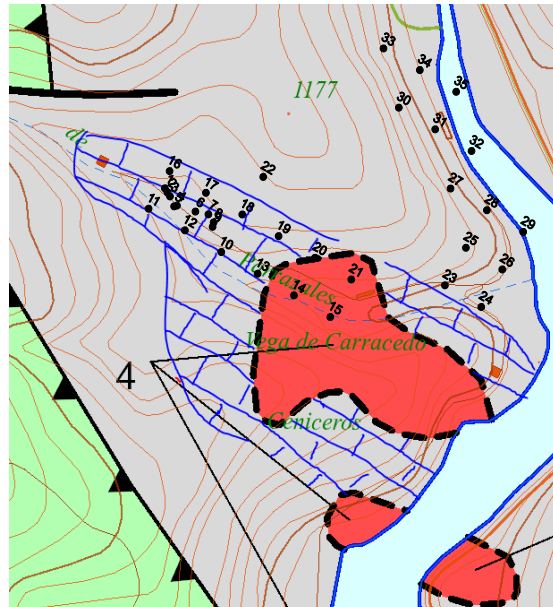


Ilustración 67. Disposición de la malla de muestras respecto a la ubicación de las calizas de la zona.

A los efectos de esta Resolución se entenderá por:

- Uso Residencial Urbano: aquel que tiene por propósito principal el proporcionar alojamiento permanente a las personas mediante la construcción de viviendas, en cualquiera de sus modalidades, incluyendo el resto de usos complementarios compatibles con el residencia (terciarios, comerciales, dotacionales, etc.). También se incluyen en esta categoría los equipamientos destinados a acoger las diversas funciones de servicios colectivos de la comunidad, salvo las recreativas y deportivas al aire libre.
- Uso Industrial del suelo: aquel que tiene como propósito principal el de servir para el desarrollo de actividades productivas de carácter industrial, comercial o terciario. Se asume que el acceso a este escenario está restringido y limitado, por lo que el individuo más expuesto es un adulto que trabaja en dicho emplazamiento mientras el resto de población está sometida a parámetros de exposición menores.
- Uso Recreativo: aquel que tiene como propósito principal el desarrollo de actividades de ocio, recreativas y deportivas, principalmente en instalaciones

deportivas al aire libre y en contacto directo con el suelo, incluyendo las pequeñas instalaciones complementarias para funciones auxiliares de este uso principal. Se incluye también aquel que tiene como propósito servir específicamente para el desarrollo de actividades recreativas infantiles (áreas de juego infantil).

- Otros usos: aquellos que, no incluyéndose en alguna de las clases anteriores, puede soportar actividades de uso agrícola, ganadero o forestal.

En este caso, no procede contemplar el uso recreativo, pero sí el Industrial y el de Otros usos – debido a la actividad ganadera que tiene lugar en la zona –. En cuanto al uso residencial, la población más cercana – Polentinos, de unos 40 habitantes – está a 2,1 km de la mina, por lo que no se puede considerar que sus habitantes vivan en el emplazamiento. No obstante, existen edificaciones a 300, 560 y 1000 m de la planta de tratamiento – una vivienda particular, un establecimiento hostelero y una explotación ganadera, respectivamente–, por lo que también se ha considerado la exposición residencial.

Muestra	Ag	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Mn	Mo	Ni	Pb	Sb	Se	Sn	V	Zn
1	< LOD	20174	236.7	< LOD	< LOD	< LOD	6571	< LOD	4063.4	6.2	117.8	< LOD	532.3	< LOD	220.3	102.2	326.2
2	127.6	51331	246.6	< LOD	799.3	< LOD	3115	< LOD	1526.8	22.7	< LOD	< LOD	958.6	24.9	350.4	94.6	248.0
3	< LOD	1065	< LOD	< LOD	118.4	65.6	863.8	< LOD	349.8	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	129.3	116.5
4	< LOD	4514	90.7	< LOD	177.4	< LOD	2645	< LOD	863.2	< LOD	75.0	< LOD	105.3	< LOD	35.4	109.4	124.3
5	< LOD	1928	< LOD	< LOD	121.0	47.8	509.0	< LOD	1158.4	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	124.2	118.9
6	< LOD	4137	< LOD	< LOD	171.9	33.4	3632	< LOD	1655.7	< LOD	84.9	< LOD	118.4	< LOD	< LOD	175.5	466.1
7	< LOD	2328	< LOD	< LOD	106.5	80.5	1604	< LOD	498.7	< LOD	24.9	75.5	< LOD	< LOD	< LOD	152.7	235.6
8	< LOD	12249	205.8	< LOD	< LOD	< LOD	6844	< LOD	2326.9	< LOD	134.9	< LOD	335.3	< LOD	81.4	107.3	935.4
9	< LOD	1393	164.1	< LOD	103.9	87.7	507.8	< LOD	521.8	4.0	45.4	15.4	11.6	< LOD	< LOD	134.2	79.1
10	< LOD	1775	< LOD	< LOD	142.6	49.1	1597	< LOD	952.0	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	124.9	141.5
11	< LOD	580.8	30.4	< LOD	< LOD	120.9	230.1	< LOD	3478.1	< LOD	28.7	25.3	< LOD	< LOD	< LOD	173.9	80.9
12	< LOD	267.6	110.5	< LOD	109.9	107.0	52.2	< LOD	1030.2	3.1	30.4	25.7	< LOD	< LOD	< LOD	154.9	102.1
13	< LOD	576.6	< LOD	< LOD	< LOD	99.4	679.5	< LOD	533.4	3.9	14.7	22.8	< LOD	< LOD	< LOD	156.6	76.7
14	< LOD	191.8	< LOD	< LOD	< LOD	83.0	34.3	< LOD	277.6	3.8	< LOD	11.3	< LOD	< LOD	< LOD	139.7	50.8
15	< LOD	1429	181.4	< LOD	173.9	91.5	710.0	8.5	716.4	3.9	46.1	32.7	< LOD	< LOD	19.7	134.2	88.8
16	< LOD	9648	165.7	< LOD	< LOD	130.5	2533	< LOD	2504.9	< LOD	34.7	18.8	< LOD	< LOD	53.7	141.5	88.1
17	< LOD	434.0	< LOD	< LOD	< LOD	89.5	308.0	< LOD	564.2	2.8	< LOD	17.8	< LOD	< LOD	< LOD	148.9	57.2
18	< LOD	469.3	< LOD	< LOD	< LOD	70.3	31.4	< LOD	456.9	< LOD	< LOD	6.9	< LOD	< LOD	< LOD	116.8	55.9
19	< LOD	66.3	< LOD	< LOD	180.6	79.6	66.8	< LOD	503.6	4.7	< LOD	645.7	< LOD	< LOD	< LOD	151.8	80.6
20	< LOD	32.0	< LOD	< LOD	< LOD	75.7	33.9	< LOD	813.0	4.0	< LOD	625.4	< LOD	< LOD	< LOD	148.4	48.5
21	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	77.9	41.6	< LOD	635.8	7.9	< LOD	2053	< LOD	< LOD	< LOD	132.7	56.4
22	< LOD	262.0	< LOD	< LOD	< LOD	70.7	19.8	< LOD	775.9	3.8	< LOD	212.5	< LOD	< LOD	< LOD	200.6	51.8
23	< LOD	974.9	< LOD	< LOD	179.4	63.8	2771	< LOD	1020.0	6.4	< LOD	7378	< LOD	< LOD	< LOD	105.9	113.1
24	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	103.6	60.3	860.2	< LOD	720.6	4.1	< LOD	4128	< LOD	< LOD	< LOD	148.1	131.5
25	< LOD	2388	< LOD	< LOD	211.2	88.3	989.1	< LOD	1010.2	3.3	< LOD	26.0	< LOD	< LOD	< LOD	116.0	112.0
26	26.0	47115	291.4	< LOD	750.2	81.3	27438	< LOD	4266.7	8.9	131.2	38.6	148.8	< LOD	117.5	70.8	510.2
27	18.7	13006	139.4	< LOD	427.6	95.6	12157	< LOD	1414.2	< LOD	62.3	85.2	179.6	< LOD	32.8	92.7	396.5
28	< LOD	227.6	< LOD	< LOD	76.2	70.0	94.6	< LOD	714.3	2.6	< LOD	16.0	< LOD	< LOD	< LOD	153.8	93.3
29	< LOD	6322	163.5	< LOD	386.4	125.8	791.8	< LOD	985.4	< LOD	46.4	26.7	19.6	< LOD	22.8	156.3	181.4
30	< LOD	7551	138.4	< LOD	552.4	110.0	857.9	< LOD	996.5	< LOD	24.0	27.7	33.6	< LOD	12.6	134.4	148.0
31	17.2	47730	261.5	< LOD	< LOD	66.9	5663	< LOD	4209.7	7.6	99.2	61.2	188.9	< LOD	88.7	52.1	282.8
32	< LOD	270.7	< LOD	< LOD	< LOD	121.7	60.0	< LOD	493.9	< LOD	22.9	21.4	< LOD	< LOD	< LOD	187.5	124.7
33	< LOD	338.7	< LOD	< LOD	112.1	116.8	77.0	< LOD	233.2	< LOD	20.9	18.1	< LOD	< LOD	< LOD	171.5	135.2
34	< LOD	1732	< LOD	< LOD	171.0	113.9	255.4	< LOD	825.2	< LOD	25.9	19.6	< LOD	< LOD	< LOD	161.0	138.0
35	15.2	33991	332.8	< LOD	< LOD	36.5	5606	< LOD	3592.6	6.6	118.9	14.6	119.4	< LOD	77.7	61.5	171.2
NGR Otros usos	2	40	1540	2	25	10000	55	1	2135	6	65	70	5	25	4360	50	455

<NGR
 >NGR
 >100-NGR

Tabla 14. Comparación de las concentraciones encontradas en los suelos muestreados con los NGR definidos para "Otros usos".

En la tabla se observa que se supera en más de 100 veces el NGR para As, Cu, Pb y Sb, en las muestras situadas en la zona de las escombreras y las instalaciones metalúrgicas, lo cual era de esperar. Sin embargo, la muestra 24 (concentración en Pb superior a 100 veces el NGR), así como las muestras 26 y 27 (concentraciones en As y Cu superiores a 100 veces el NGR) y 29 (concentración en Pb superior a 100 veces el NGR) están situadas en la misma zona, en la cual no ha confirmado la existencia de ninguna escombrera ni instalación metalúrgica pero, como se ha explicado anteriormente, sus altas concentraciones se pueden deber al arrastre de materiales por el arroyo de Parrazales.

Por otro lado, destacan el As y el Cu, ya que su NGR es superado en todas, o prácticamente todas sus muestras, siendo sus concentraciones mucho más elevadas en las zonas ya mencionadas. También destaca el V cuya concentración es superior al NGR en todos los puntos muestreados, sin embargo, no se asocia a la mineralización.

Igualmente, un número importante de muestras presentan concentraciones de Co, Mo, Mn, y Ni por encima de su correspondiente NGR, y sólo algunas muestras presentan contenidos en Ag, Hg y Zn superiores a su NGR. Destacan especialmente las muestras 2, 26, 27, 31 y 35 por sus concentraciones elevadas en la mayoría de estos elementos.

A continuación, consideramos un uso “Residencial” del terreno, en el cual se puede observar que el número de muestras con concentraciones de elementos por encima del NGR desciende notablemente, tal y como se puede apreciar en la siguiente tabla. Esto se debe, lógicamente, a que la normativa es mucho más restrictiva para “Otros Usos”, ya que incluye el uso agrícola y ganadero del terreno.

Muestra	Ag	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Mn	Mo	Ni	Pb	Sb	Se	Sn	V	Zn
1	< LOD	20174	236.7	< LOD	< LOD	< LOD	6571	< LOD	4063.4	6.2	117.8	< LOD	532.3	< LOD	220.3	102.2	326.2
2	127.6	51331	246.6	< LOD	799.3	< LOD	3115	< LOD	1526.8	22.7	< LOD	< LOD	958.6	24.9	350.4	94.6	248.0
3	< LOD	1065	< LOD	< LOD	118.4	65.6	863.8	< LOD	349.8	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	129.3	116.5
4	< LOD	4514	90.7	< LOD	177.4	< LOD	2645	< LOD	863.2	< LOD	75.0	< LOD	105.3	< LOD	35.4	109.4	124.3
5	< LOD	1928	< LOD	< LOD	121.0	47.8	509.0	< LOD	1158.4	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	124.2	118.9
6	< LOD	4137	< LOD	< LOD	171.9	33.4	3632	< LOD	1655.7	< LOD	84.9	< LOD	118.4	< LOD	< LOD	175.5	466.1
7	< LOD	2328	< LOD	< LOD	106.5	80.5	1604	< LOD	498.7	< LOD	24.9	75.5	< LOD	< LOD	< LOD	152.7	235.6
8	< LOD	12249	205.8	< LOD	< LOD	< LOD	6844	< LOD	2326.9	< LOD	134.9	< LOD	335.3	< LOD	81.4	107.3	935.4
9	< LOD	1393	164.1	< LOD	103.9	87.7	507.8	< LOD	521.8	4.0	45.4	15.4	11.6	< LOD	< LOD	134.2	79.1
10	< LOD	1775	< LOD	< LOD	142.6	49.1	1597	< LOD	952.0	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	124.9	141.5
11	< LOD	580.8	30.4	< LOD	< LOD	120.9	230.1	< LOD	3478.1	< LOD	28.7	25.3	< LOD	< LOD	< LOD	173.9	80.9
12	< LOD	267.6	110.5	< LOD	109.9	107.0	52.2	< LOD	1030.2	3.1	30.4	25.7	< LOD	< LOD	< LOD	154.9	102.1
13	< LOD	576.6	< LOD	< LOD	< LOD	99.4	679.5	< LOD	533.4	3.9	14.7	22.8	< LOD	< LOD	< LOD	156.6	76.7
14	< LOD	191.8	< LOD	< LOD	< LOD	83.0	34.3	< LOD	277.6	3.8	< LOD	11.3	< LOD	< LOD	< LOD	139.7	50.8
15	< LOD	1429	181.4	< LOD	173.9	91.5	710.0	8.5	716.4	3.9	46.1	32.7	< LOD	< LOD	19.7	134.2	88.8
16	< LOD	9648	165.7	< LOD	< LOD	130.5	2533	< LOD	2504.9	< LOD	34.7	18.8	< LOD	< LOD	53.7	141.5	88.1
17	< LOD	434.0	< LOD	< LOD	< LOD	89.5	308.0	< LOD	564.2	2.8	< LOD	17.8	< LOD	< LOD	< LOD	148.9	57.2
18	< LOD	469.3	< LOD	< LOD	< LOD	70.3	31.4	< LOD	456.9	< LOD	< LOD	6.9	< LOD	< LOD	< LOD	116.8	55.9
19	< LOD	66.3	< LOD	< LOD	180.6	79.6	66.8	< LOD	503.6	4.7	< LOD	645.7	< LOD	< LOD	< LOD	151.8	80.6
20	< LOD	32.0	< LOD	< LOD	< LOD	75.7	33.9	< LOD	813.0	4.0	< LOD	625.4	< LOD	< LOD	< LOD	148.4	48.5
21	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	77.9	41.6	< LOD	635.8	7.9	< LOD	2053	< LOD	< LOD	< LOD	132.7	56.4
22	< LOD	262.0	< LOD	< LOD	< LOD	70.7	19.8	< LOD	775.9	3.8	< LOD	212.5	< LOD	< LOD	< LOD	200.6	51.8
23	< LOD	974.9	< LOD	< LOD	179.4	63.8	2771	< LOD	1020.0	6.4	< LOD	7378	< LOD	< LOD	< LOD	105.9	113.1
24	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	103.6	60.3	860.2	< LOD	720.6	4.1	< LOD	4128	< LOD	< LOD	< LOD	148.1	131.5
25	< LOD	2388	< LOD	< LOD	211.2	88.3	989.1	< LOD	1010.2	3.3	< LOD	26.0	< LOD	< LOD	< LOD	116.0	112.0
26	26.0	47115	291.4	< LOD	750.2	81.3	27438	< LOD	4266.7	8.9	131.2	38.6	148.8	< LOD	117.5	70.8	510.2
27	18.7	13006	139.4	< LOD	427.6	95.6	12157	< LOD	1414.2	< LOD	62.3	85.2	179.6	< LOD	32.8	92.7	396.5
28	< LOD	227.6	< LOD	< LOD	76.2	70.0	94.6	< LOD	714.3	2.6	< LOD	16.0	< LOD	< LOD	< LOD	153.8	93.3
29	< LOD	6322	163.5	< LOD	386.4	125.8	791.8	< LOD	985.4	< LOD	46.4	26.7	19.6	< LOD	22.8	156.3	181.4
30	< LOD	7551	138.4	< LOD	552.4	110.0	857.9	< LOD	996.5	< LOD	24.0	27.7	33.6	< LOD	12.6	134.4	148.0
31	17.2	47730	261.5	< LOD	< LOD	66.9	5663	< LOD	4209.7	7.6	99.2	61.2	188.9	< LOD	88.7	52.1	282.8
32	< LOD	270.7	< LOD	< LOD	< LOD	121.7	60.0	< LOD	493.9	< LOD	22.9	21.4	< LOD	< LOD	< LOD	187.5	124.7
33	< LOD	338.7	< LOD	< LOD	112.1	116.8	77.0	< LOD	233.2	< LOD	20.9	18.1	< LOD	< LOD	< LOD	171.5	135.2
34	< LOD	1732	< LOD	< LOD	171.0	113.9	255.4	< LOD	825.2	< LOD	25.9	19.6	< LOD	< LOD	< LOD	161.0	138.0
35	15.2	33991	332.8	< LOD	< LOD	36.5	5606	< LOD	3592.6	6.6	118.9	14.6	119.4	< LOD	77.7	61.5	171.2
NGR Residencial	20	40	10000	20	25	10000	400	10	2135	60	650	400	25	250	10000	190	4550

	<NGR
	>NGR
	>100-NGR

Ilustración 68. Comparación de las concentraciones con los NGR definidos para uso "Residencial".

En el caso de uso "Residencial" del terreno sólo el As supera en 100 veces su NGR en un 34% de las muestras. Esta situación se da en las muestras situadas en las mismas zonas destacadas para el caso anterior: escombreras, instalaciones metalúrgicas y zona intermedia. Destacan el Co y Cu por presentar una concentración superior al NGR en un número importante de muestras, mientras que solo unas pocas presentan contenido en Mn, Pb y Sb superiores a su NGR.

Por último, si se considera un uso "Industrial" del terreno, el número de muestras con concentraciones superiores al NGR desciende aún más, tal y como se puede observar en la siguiente tabla.

Muestra	Ag	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Mn	Mo	Ni	Pb	Sb	Se	Sn	V	Zn
1	< LOD	20174	236.7	< LOD	< LOD	< LOD	6571	< LOD	4063.4	6.2	117.8	< LOD	532.3	< LOD	220.3	102.2	326.2
2	127.6	51331	246.6	< LOD	799.3	< LOD	3115	< LOD	1526.8	22.7	< LOD	< LOD	958.6	24.9	350.4	94.6	248.0
3	< LOD	1065	< LOD	< LOD	118.4	65.6	863.8	< LOD	349.8	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	129.3	116.5
4	< LOD	4514	90.7	< LOD	177.4	< LOD	2645	< LOD	863.2	< LOD	75.0	< LOD	105.3	< LOD	35.4	109.4	124.3
5	< LOD	1928	< LOD	< LOD	121.0	47.8	509.0	< LOD	1158.4	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	124.2	118.9
6	< LOD	4137	< LOD	< LOD	171.9	33.4	3632	< LOD	1655.7	< LOD	84.9	< LOD	118.4	< LOD	< LOD	175.5	466.1
7	< LOD	2328	< LOD	< LOD	106.5	80.5	1604	< LOD	498.7	< LOD	24.9	75.5	< LOD	< LOD	< LOD	152.7	235.6
8	< LOD	12249	205.8	< LOD	< LOD	< LOD	6844	< LOD	2326.9	< LOD	134.9	< LOD	335.3	< LOD	81.4	107.3	935.4
9	< LOD	1393	164.1	< LOD	103.9	87.7	507.8	< LOD	521.8	4.0	45.4	15.4	11.6	< LOD	< LOD	134.2	79.1
10	< LOD	1775	< LOD	< LOD	142.6	49.1	1597	< LOD	952.0	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	124.9	141.5
11	< LOD	580.8	30.4	< LOD	< LOD	120.9	230.1	< LOD	3478.1	< LOD	28.7	25.3	< LOD	< LOD	< LOD	173.9	80.9
12	< LOD	267.6	110.5	< LOD	109.9	107.0	52.2	< LOD	1030.2	3.1	30.4	25.7	< LOD	< LOD	< LOD	154.9	102.1
13	< LOD	576.6	< LOD	< LOD	< LOD	99.4	679.5	< LOD	533.4	3.9	14.7	22.8	< LOD	< LOD	< LOD	156.6	76.7
14	< LOD	191.8	< LOD	< LOD	< LOD	83.0	34.3	< LOD	277.6	3.8	< LOD	11.3	< LOD	< LOD	< LOD	139.7	50.8
15	< LOD	1429	181.4	< LOD	173.9	91.5	710.0	8.5	716.4	3.9	46.1	32.7	< LOD	< LOD	19.7	134.2	88.8
16	< LOD	9648	165.7	< LOD	< LOD	130.5	2533	< LOD	2504.9	< LOD	34.7	18.8	< LOD	< LOD	53.7	141.5	88.1
17	< LOD	434.0	< LOD	< LOD	< LOD	89.5	308.0	< LOD	564.2	2.8	< LOD	17.8	< LOD	< LOD	< LOD	148.9	57.2
18	< LOD	469.3	< LOD	< LOD	< LOD	70.3	31.4	< LOD	456.9	< LOD	< LOD	6.9	< LOD	< LOD	< LOD	116.8	55.9
19	< LOD	66.3	< LOD	< LOD	180.6	79.6	66.8	< LOD	503.6	4.7	< LOD	645.7	< LOD	< LOD	< LOD	151.8	80.6
20	< LOD	32.0	< LOD	< LOD	< LOD	75.7	33.9	< LOD	813.0	4.0	< LOD	625.4	< LOD	< LOD	< LOD	148.4	48.5
21	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	77.9	41.6	< LOD	635.8	7.9	< LOD	2053	< LOD	< LOD	< LOD	132.7	56.4
22	< LOD	262.0	< LOD	< LOD	< LOD	70.7	19.8	< LOD	775.9	3.8	< LOD	212.5	< LOD	< LOD	< LOD	200.6	51.8
23	< LOD	974.9	< LOD	< LOD	179.4	63.8	2771	< LOD	1020.0	6.4	< LOD	7378	< LOD	< LOD	< LOD	105.9	113.1
24	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	103.6	60.3	860.2	< LOD	720.6	4.1	< LOD	4128	< LOD	< LOD	< LOD	148.1	131.5
25	< LOD	2388	< LOD	< LOD	211.2	88.3	989.1	< LOD	1010.2	3.3	< LOD	26.0	< LOD	< LOD	< LOD	116.0	112.0
26	26.0	47115	291.4	< LOD	750.2	81.3	27438	< LOD	4266.7	8.9	131.2	38.6	148.8	< LOD	117.5	70.8	510.2
27	18.7	13006	139.4	< LOD	427.6	95.6	12157	< LOD	1414.2	< LOD	62.3	85.2	179.6	< LOD	32.8	92.7	396.5
28	< LOD	227.6	< LOD	< LOD	76.2	70.0	94.6	< LOD	714.3	2.6	< LOD	16.0	< LOD	< LOD	< LOD	153.8	93.3
29	< LOD	6322	163.5	< LOD	386.4	125.8	791.8	< LOD	985.4	< LOD	46.4	26.7	19.6	< LOD	22.8	156.3	181.4
30	< LOD	7551	138.4	< LOD	552.4	110.0	857.9	< LOD	996.5	< LOD	24.0	27.7	33.6	< LOD	12.6	134.4	148.0
31	17.2	47730	261.5	< LOD	< LOD	66.9	5663	< LOD	4209.7	7.6	99.2	61.2	188.9	< LOD	88.7	52.1	282.8
32	< LOD	270.7	< LOD	< LOD	< LOD	121.7	60.0	< LOD	493.9	< LOD	22.9	21.4	< LOD	< LOD	< LOD	187.5	124.7
33	< LOD	338.7	< LOD	< LOD	112.1	116.8	77.0	< LOD	233.2	< LOD	20.9	18.1	< LOD	< LOD	< LOD	171.5	135.2
34	< LOD	1732	< LOD	< LOD	171.0	113.9	255.4	< LOD	825.2	< LOD	25.9	19.6	< LOD	< LOD	< LOD	161.0	138.0
35	15.2	33991	332.8	< LOD	< LOD	36.5	5606	< LOD	3592.6	6.6	118.9	14.6	119.4	< LOD	77.7	61.5	171.2
NGR Industrial	200	200	10000	200	300	10000	4000	100	9635	600	6500	800	295	2500	10000	1505	10000

	<NGR
	>NGR
	>100-NGR

Ilustración 69. Comparación de las concentraciones con los NGR definidos para uso "Industrial".

En el caso de uso "Industrial" del terreno sólo el As supera en 100 veces su NGR en 5 de las muestras. Esta situación se da en menos puntos que en el caso anterior, pero en las mismas zonas. Solo unas pocas muestras presentan contenidos en Co, Cu, Pb y Sb superiores a su NGR.

Por tanto, tras analizar los tres tipos de usos del terreno, se observa que es necesaria la realización de un análisis de riesgos, puesto que existe un número elevado de muestras en las que se supera considerablemente el NGR de algunos elementos.

5.2. EVALUACIÓN DE RIESGOS

La evaluación de riesgos ambientales para la protección de la salud humana o para los ecosistemas es un proceso racional mediante el cual se identifican y evalúan los riesgos que la alteración antrópica del suelo puede suponer para la salud de las personas o el

medio ambiente. Su objetivo es proporcionar, a partir de la estimación cuantitativa o cualitativa de los riesgos, la información y útiles necesarios para la valoración de los efectos asociados a la presencia de posibles sustancias contaminantes en el suelo.

Siguiendo la metodología establecida en el Real Decreto 9/2005, la evaluación de riesgos ambientales puede llevarse a cabo en cuatro etapas: identificación de peligros, evaluación toxicológica, evaluación de la exposición y caracterización del riesgo (Emgrisa, 2017).

5.2.1. IDENTIFICACIÓN DE PELIGROS

La primera etapa, identificación de peligros, consiste en establecer un modelo conceptual del emplazamiento investigado definiendo los focos de contaminación, contaminantes presentes y su distribución en el medio, mecanismos de transporte y vías de exposición y receptores potenciales de la contaminación detectada (Emgrisa, 2017).

En este caso, tal y como se comentó en el apartado 5.1, varios elementos presentes en las muestras poseen unas concentraciones muy por encima de su correspondiente NGR. Cabe destacar que, para el análisis de riesgos, se consideran aquellos elementos que superan el NGR y, además, se hayan detectado por encima del LOD en suficiente número de muestras. Por tanto, los elementos empleados para la realización de la evaluación de riesgo son As, Co, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, V y Zn.

La zona de estudio plantea tres escenarios posibles de cara a la evaluación de riesgos:

- Exposición residencial de los vecinos que viven muy próximos a las instalaciones metalúrgicas
- Exposición infrecuente por actividad ganadera
- Receptor infantil que pudiera visitar la zona acompañando a un adulto, por ejemplo.

De forma que la afección por los contaminantes presentes en el terreno se puede dar por inhalación e ingestión de partículas, así como por contacto dérmico con el suelo contaminado. Como puntos calientes, además de las escombreras y la zona donde se situaban las antiguas instalaciones metalúrgicas, destaca una zona intermedia ubicada próxima al río. Desde los dos primeros focos mencionados se han liberado elementos, como el As y el Cu, los cuales se han dispersado gracias a factores ambientales, así como a su transporte por el arroyo de Parrazales, que discurre en las proximidades de la zona

de extracción y las escombreras, motivo por el cual se puede haber generado ese punto caliente, próximo al río, en la zona intermedia – siguiendo el curso del agua – entre los dos focos principales ya mencionados, como ya se ha comentado previamente. Otros factores a tener en cuenta son las características físicas del emplazamiento, detalladas en apartados anteriores (climatología, geología, hidrología, etc.).

5.2.2. EVALUACIÓN TOXICOLÓGICA

El objetivo de esta segunda etapa es caracterizar cuantitativamente la potencia tóxica de los contaminantes hallados, mediante la identificación del riesgo y el análisis dosis-respuesta (Emgrisa, 2017). El procedimiento a llevar a cabo depende de si la sustancia considerada es o no cancerígena. En el caso de sustancias cancerígenas, se admite que toda exposición, por pequeña que sea, conlleva una probabilidad finita de desarrollar una respuesta cancerígena. En estos casos, el factor de pendiente o potencia de cáncer (SF) indica el incremento de la probabilidad de desarrollar un cáncer, a lo largo de una vida, por exposición crónica a una dosis unitaria de contaminante.

Por otro lado, en el caso de las sustancias tóxicas no cancerígenas, se admite que la exposición es nula hasta un determinado valor umbral, es decir, puede ser tolerada por el organismo sin que el efecto adverso se manifieste significativamente. Para estos casos se puede estimar el nivel de exposición (diaria) para cada ruta de exposición, por debajo del cual no existe riesgo para la salud humana, denominado dosis de referencia (RfD) (De Miguel, 2002).

A continuación, se muestran las características toxicológicas de las principales sustancias contaminantes halladas en concentraciones importantes en la zona:

	Arsénico
Contacto con el medio	<p>Ocurre naturalmente en el suelo y en minerales y por lo tanto puede entrar al aire, al agua y al suelo. También puede entrar al agua en agua de escorrentía o en agua que se filtra a través del suelo. El arsénico no puede ser destruido en el ambiente, solamente puede cambiar de forma o puede adherirse o separarse de partículas. Muchos compuestos de arsénico pueden disolverse en agua, pasando a lagos, ríos o el agua subterránea.</p>
Exposición	<p>La exposición se puede deber a la ingesta de pequeñas cantidades presentes en alimentos, agua o el aire respirado.</p> <p>Además, existen otras exposiciones como la derivada por actividades agrícolas dónde se empleó arsénico o zonas mineras.</p>
Afección	<p>La ingesta de niveles bajos de arsénico puede provocar irritación del estómago y los intestinos, acompañado de dolor de estómago, náuseas, vómitos y diarrea, además de otros efectos como la reducción de la producción de glóbulos rojos y blancos, causando fatiga, ritmo cardiaco anormal, daños en los vasos sanguíneos y alteraciones de la función de los nervios.</p> <p>Probablemente, el efecto más característico de la exposición oral prolongada de arsénico es un cuadro de alteraciones de la piel, que incluyen oscurecimiento y la aparición de pequeños callos o verrugas en la palma de manos, planta de pies y torso. También se puede desarrollar cáncer de piel.</p> <p>La inhalación de partículas con altos niveles de arsénico provoca dolor de garganta e irritación de los pulmones. Puede provocar también algunos de los efectos de la piel descritos anteriormente.</p>
Cancerígeno/no cancerígeno	<p>Varios estudios han demostrado que la ingestión de arsénico inorgánico puede aumentar el riesgo de padecer cáncer de piel, de hígado, de vejiga y pulmones. También la inhalación de arsénico inorgánico puede aumentar el riesgo de padecer cáncer de pulmón.</p> <p>El Departamento de Salud y Servicios Humanos (DHHS) y la EPA han determinado que el arsénico inorgánico es reconocido como sustancia cancerígena en seres humanos.</p>

Tabla 15. Características toxicológicas del arsénico (ASTDR, 2021).

Cobalto	
Contacto con el medio	<p>Puede entrar al ambiente tanto desde fuentes naturales, al encontrarse en el suelo, rocas, aire, agua, en plantas y animales, como a causa de actividades humanas, como la quema de carbón.</p> <p>No puede ser destruido en el ambiente. Solamente puede cambiar de forma o adherirse o separarse de partículas.</p> <p>Puede existir en formas radiactivas. La disminución de su radiactividad es una manera de disminuir la cantidad de cobalto radiactivo en el medio ambiente.</p>
Exposición	<p>La exposición se puede deber a la ingesta de pequeñas cantidades presentes en alimentos, agua o el aire respirado. También se puede estar expuesto a niveles altos en trabajo de minería o fundiciones y refinerías o en industrias que fabrican o usan herramientas para cortar o triturar.</p>
Afección	<p>Es beneficioso para los seres humanos ya que forma parte de la vitamina B12, esencial para una buena salud. También se emplea para tratar anemia. Sin embargo, la exposición a niveles altos puede producir efectos en los pulmones y el corazón, así como dermatitis.</p> <p>La exposición a altas cantidades de radiactividad emitida por el cobalto puede dañar las células del cuerpo.</p>
Cancerígeno/no cancerígeno	<p>No hay evidencia de que la exposición al cobalto no radiactivo a través de los alimentos o el agua produzca cáncer. Sin embargo, se ha descrito cáncer en animales que inhalaban cobalto o cuando estuvieron en contacto con el mismo.</p> <p>Basado en datos en animales, la Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC) ha determinado que el cobalto es un posible carcinogénico en seres humanos.</p>

Tabla 16. Características toxicológicas del cobalto (ASTDR, 2021)

Cobre	
Contacto con el medio	<p>El cobre puede entrar al medio ambiente a través de liberaciones desde minas de cobre y otros metales, y desde fábricas que manufacturan o usan cobre metálico o compuestos de cobre. El cobre también puede entrar al medio ambiente desde vertederos, del agua residual doméstica, de la combustión de desperdicios y combustibles fósiles, de la producción de madera, de la producción de abonos de fosfato y de fuentes naturales. Por lo que está ampliamente distribuido en el medio ambiente.</p> <p>Cuando se libera al suelo puede adherirse fuertemente a la materia orgánica y a otros componentes en las capas superficiales del suelo y puede que no se movilice muy lejos cuando es liberado. Cuando el cobre y los compuestos de cobre se liberan al agua, el cobre que se disuelve puede ser transportado en el agua superficial.</p>
Exposición	Es muy común en el medio ambiente. Se puede estar expuesto al respirar aire, tomar agua, comer alimentos o cuando la piel entra en contacto con tierra, agua u otras sustancias que contienen cobre.
Afección	El cobre es esencial para mantener buena salud, sin embargo, la exposición a dosis altas puede ser perjudicial, produciendo irritación de nariz, boca y ojos, dolor de cabeza, mareos, náuseas, diarreas, vómitos y calambres estomacales. La ingestión intencional de niveles altos de cobre puede producir daño del hígado y los riñones y puede causar la muerte.
Cancerígeno/no cancerígeno	La EPA no ha clasificado al cobre en cuanto carcinogenicidad en seres humanos porque no hay estudios adecuados en seres humanos o en animales.

Tabla 17. Características toxicológicas del cobre (ATSDR, 2021).

Manganeso	
Contacto con el medio	<p>El manganeso y los compuestos de manganeso ocurren naturalmente en el ambiente en forma de sólidos en el suelo y en forma de pequeñas partículas en el agua. El manganeso también puede estar presente en el aire en forma de pequeñas partículas de polvo.</p> <p>Además de ocurrir naturalmente en el ambiente, puede ser liberado al aire por la industria o al quemar combustibles fósiles. Más específicamente, las fuentes de manganeso en el aire incluyen plantas siderúrgicas, plantas de energía, hornos de coque y polvo generado por operaciones de minería no controladas.</p>
Exposición	<p>Debido a que el manganeso es un componente natural del ambiente, el ser humano siempre está expuesto a bajos niveles de esta sustancia en el agua, el aire, el suelo y en los alimentos.</p> <p>La exposición a elevadas cantidades de manganeso se dará en caso de trabajar o vivir cerca de industrias o fábricas que generen este elemento.</p>
Afección	<p>El manganeso es un elemento nutritivo esencial y es importante ingerir diariamente una pequeña cantidad para mantenerse en buena salud. Sólo una elevada exposición a este elemento o sus compuestas puede producir irritación en los pulmones, daños en la piel y daño neurológico.</p>
Cancerígeno/no cancerígeno	<p>La US EPA (agencia ambiental americana) ha determinado que el manganeso no es clasificable en cuanto a carcinogenicidad en seres humanos.</p>

Tabla 18. Características toxicológicas del manganeso (ASTDR, 2021).

	Níquel
Contacto con el medio	<p>Puede ser liberado al ambiente por las chimeneas de grandes hornos usados para fabricar aleaciones o por plantas de energía e incineradoras de basura. Se suele adherir a pequeñas partículas de polvo que se depositan en el suelo o son arrastradas por la lluvia o la nieve. Generalmente tarda días en ser eliminado del aire.</p> <p>Las condiciones ácidas favorecen la movilización del níquel en el suelo y facilitan su filtración hacia el agua subterránea.</p>
Exposición	<p>Se encuentra generalmente en niveles muy bajos en el ambiente. Los alimentos contaminados son la principal fuente de exposición. Otras fuentes de exposición pueden ser inhalación al estar en el aire o por fumar tabaco que contiene níquel. También puede haber exposición por contacto dérmico con suelo, agua o metales que contengan níquel.</p>
Afección	<p>El efecto adverso más común de la exposición al níquel en seres humanos es una reacción alérgica. Aproximadamente del 10 al 20% de la población es sensible al níquel, lo que provoca generalmente un salpullido en la piel.</p> <p>Los efectos más graves por exposición al níquel son por ejemplo bronquitis crónica, disminución de la función pulmonar y cáncer de pulmón y senos nasales.</p>
Cancerígeno/no cancerígeno	<p>El Departamento de Salud y Servicios Humanos (DHHS) de EE.UU. ha determinado que es razonable predecir que el níquel metálico es carcinogénico y que los compuestos de níquel son carcinogénicos. De la misma manera, la Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC) ha determinado que algunos compuestos de níquel son carcinogénicos en seres humanos y que el níquel metálico posiblemente es carcinogénico en seres humanos.</p>

Tabla 19. Características toxicológicas del níquel (ATSDR, 2021).

Plomo	
Contacto con el medio	El plomo elemental no puede ser degradado, pero algunos compuestos son transformados a otras formas de plomo por la luz solar, el aire y el agua. Cuando se libera al aire, puede moverse largas distancias antes de depositarse en el suelo, donde normalmente se adhiere a las partículas.
Exposición	La exposición al plomo se debe al respirar aire, tomar agua, comer alimentos o al ingerir polvo o suelo que lo contiene. En algunas viviendas, hay cañerías de plomo y puede que éste pase al agua. También existen ciertas exposiciones a causa de trabajos o aficiones en las que se usa plomo, como la manufactura de vidrio de color.
Afección	Afecta principalmente al sistema nervioso: puede producir debilidad en dedos, muñecas o tobillos. También, puede producir anemia. Los niveles de exposición más altos pueden dañar seriamente al cerebro y los riñones, causando la muerte. En mujeres embarazadas, pueden producir abortos.
Cancerígeno/no cancerígeno	No se ha demostrado definitivamente que el plomo produzca cáncer en seres humanos. El Departamento de Salud y Servicios Humanos (DHHS) ha determinado que es razonable predecir que el plomo y los compuestos asociados son carcinogénicos en seres humanos. Asimismo, la US EPA y la Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC) ha determinado que el plomo inorgánico es probablemente carcinogénico en seres humanos.

Tabla 20. Características toxicológicas del plomo (ATSDR, 2021).

Antimonio	
Contacto con el medio	<p>El antimonio entra al medio ambiente durante su extracción y procesado y durante la producción de las aleaciones, el óxido de antimonio y la combinación del antimonio con otras sustancias. Pequeñas cantidades de antimonio son también liberadas al medio ambiente a través de incineradores y plantas generadoras de energía por combustión de carbón.</p> <p>Generalmente se necesitan muchos días para que el antimonio sea eliminado del aire. No puede ser destruido en el medio ambiente, solo puede cambiar de forma o adherirse a partículas o separarse de las mismas.</p>
Exposición	<p>La exposición se puede deber a la ingesta de pequeñas cantidades presentes en alimentos, agua o el aire respirado. También se puede estar expuesto por contacto dérmico con el suelo, agua u otras sustancias que contengan antimonio.</p> <p>La exposición a mayores cantidades se puede dar si la persona trabaja en industrias que procesan el mineral de antimonio o producen sustancias químicas que contienen antimonio, pudiendo exponerse por inhalación o contacto dérmico.</p>
Afección	<p>La exposición a elevadas cantidades de antimonio durante largo tiempo puede causar problemas pulmonares (neumoconiosis), cardíacos (electrocardiogramas irregulares), dolor estomacal, diarrea, vómito y úlceras estomacales.</p>
Cancerígeno/no cancerígeno	<p>La US EPA no ha clasificado al antimonio en cuanto carcinogenicidad en seres humanos.</p>

Tabla 21. Características toxicológicas del antimonio (ATSDR, 2021).

Vanadio	
Contacto con el medio	<p>El vanadio ocurre de forma natural en el suelo, agua y aire. Las emisiones de vanadio al ambiente están asociadas principalmente con fuentes industriales, especialmente refinerías de petróleo y plantas de energía que usan combustible de petróleo y carbón ricos en vanadio.</p> <p>No puede ser destruido en el ambiente, solo puede cambiar de forma o adherirse o separarse de partículas en el aire, el agua y el sedimento.</p>
Exposición	<p>La mayoría de los alimentos tienen naturalmente cantidades bajas de vanadio. Las personas que viven en áreas con alto consumo de aceites pesados (o residuales) pueden estar expuestas a niveles de vanadio más altos de lo normal.</p>
Afección	<p>Respirar aire con pentóxido de vanadio puede producir tos que puede durar varios días después de la exposición. Personas que han ingerido metavanadato de sodio o sulfato de vanadio como tratamiento experimental para la diabetes han experimentado náuseas, diarrea leve y calambres estomacales.</p> <p>Una variedad de efectos se ha observado en ratas y ratones que ingirieron varios compuestos de vanadio: disminución de glóbulos rojos, aumento de la presión sanguínea, efectos neurológicos leves y alteraciones del desarrollo.</p>
Cancerígeno/no cancerígeno	<p>La Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC) ha determinado que el vanadio es posiblemente carcinogénico en seres humanos. La US EPA y el Departamento de Salud y Servicios Humanos (DHHS), por su parte, no han clasificado el vanadio en cuanto a carcinogenicidad en seres humanos.</p>

Tabla 22. Características toxicológicas del vanadio (ATSDR, 2021).

Cinc	
Contacto con el medio	El cinc entra al aire, el agua y el suelo como resultado tanto de procesos naturales como actividades humanas. La mayor parte del cinc que entra al ambiente es el resultado de la minería, el procesado de minerales de cinc, plomo y cadmio, la producción de acero, la incineración de carbón y de desperdicios. Estas actividades pueden aumentar los niveles de cinc en la atmósfera.
Exposición	La exposición se puede deber a la ingesta de pequeñas cantidades presentes en alimentos o agua. El cinc también puede entrar a través de los pulmones si se inhalan polvos o vapores de zinc provenientes de fundición de cinc o de soldar con cinc en el trabajo. La cantidad de cinc que pasa directamente a través de la piel es relativamente baja.
Afección	Inhalar grandes cantidades de cinc (en forma de vapor o polvos durante fundición o soldadura) puede producir una enfermedad de corta duración llamada fiebre de vapores de metal que es generalmente reversible una vez que la exposición cesa. Sin embargo, poco se sabe de los efectos a largo plazo de esta exposición. La ingestión de dosis muy altas de cinc durante un período breve puede producir calambres estomacales, náuseas y vómitos, y la ingestión durante varios meses puede producir anemia, daño del páncreas y disminución del tipo de colesterol beneficioso (HDL) en la sangre.
Cancerígeno/no cancerígeno	La US EPA no ha clasificado al cinc en cuanto carcinogenicidad en seres humanos.

Tabla 23. Características toxicológicas del zinc (ATSDR, 2021).

5.2.3. EVALUACIÓN DE LA EXPOSICIÓN

La evaluación de la exposición busca establecer las dosis diarias de exposición para los potenciales receptores, determinando las concentraciones de cada contaminante en cada medio y para cada ruta de exposición considerados (Emgrisa, 2017; De Miguel, 2002).

La fórmula genérica de cálculo de las dosis diarias de exposición es la siguiente:

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

Siendo:

- D: Dosis o cantidad de contaminante de posible intercambio con el organismo ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ peso corporal} \cdot \text{día}^{-1}$).
- C: Concentración (promedio, p95, etc.) de contaminante contactado durante el período de exposición ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$). **En este trabajo, los valores de concentración para cada contaminante se han calculado con el software libre recomendado de la US EPA, denominado ProUCL 5.1, aplicando un nivel de confianza del 95%:**

Elemento	C (mg/kg)
As	23139
Co	282
Cu	4299
Mn	1761
Mo	5
Ni	69
Pb	1502
Sb	221
V	146
Zn	220

Tabla 24. Valores de concentración de contaminante contactado durante el período de exposición (mg/kg) considerados para el análisis de riesgos (Obtenidos con el programa ProUCL).

- CR: Velocidad de ingestión ($\text{kg} \cdot \text{día}^{-1}$).
- EF: Frecuencia de la exposición ($\text{días} \cdot \text{año}^{-1}$).
- ED: Duración de la exposición (años).

- BW: Peso corporal medio durante el período de exposición (kg).
- AT: Tiempo de promedio o período sobre el cual se promedia la exposición (días).
 - o Para contaminantes no cancerígenos se considera por defecto que $AT=365 \cdot ED$
 - o Para contaminantes cancerígenos, se considera que $AT= 365 \cdot 70 = 25550$.

Por otro lado, la dosis recibida a través de cada vía considerada – ingestión, inhalación y contacto dérmico – se ha calculado mediante las siguientes ecuaciones desarrolladas por la Agencia de Protección Ambientas de EE. UU.:

$$D_{\text{ingestión}} = C \times \frac{IngR \times EF \times ED}{BW \times AT} \times 10^{-6}$$

$$D_{\text{inhalación}} = C \times \frac{IngR \times EF \times ED}{PEF \times BW \times AT}$$

$$D_{\text{dermal}} = C \times \frac{SA \times SL \times EF \times ED}{BW \times AT} \times 10^{-6}$$

Donde:

- D: Dosis o cantidad de contaminante de posible intercambio con el organismo ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{peso corporal} \cdot \text{día}^{-1}$).
- C: Concentración (promedio, p95, etc.) de contaminante contactado durante el período de exposición ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$). Ya se han indicado en la tabla anterior las consideradas en este caso para cada elemento.
- IngR: velocidad de ingestión. Se considera en adultos $100 \text{ mg} \cdot \text{día}^{-1}$, mientras que, en niños, un valor de $200 \text{ mg} \cdot \text{día}^{-1}$.
- InhR: tasa de inhalación. Para este estudio se tomará $20 \text{ m}^3 \cdot \text{día}^{-1}$
- EF: Frecuencia de la exposición ($\text{días} \cdot \text{año}^{-1}$). Para una exposición residencial se considera $EF= 350 \text{ días/año}$. Si se plantea la exposición de un trabajador que visita la zona para atender el ganado y segar la hierba, etc., se calcula una frecuencia de la exposición de 20 días/año . Se ha asignado este valor teniendo en cuenta que el potencial receptor será un hombre que realice trabajos agro-ganaderos en la zona de estudio todos los días del año por un tiempo de 1 hora, salvo 1 mes del periodo estival, en el que permanecerá en el lugar aproximadamente 5 horas al día.
- ED: Duración de la exposición (años). Será igual a 30 y 6 años en el caso de un adulto y un niño, respectivamente.
- SA: área de piel expuesta; para este estudio 5700 cm^2 .

- SL: factor de adherencia a la piel (0,07 mg/cm²/día)
- ABS: factor de absorción dérmica (adimensional) (0,03 para el As y 0,001 para el resto)
- PEF: factor de emisión de partículas (1,36 · 10⁹ m³/kg)
- BW: peso corporal promedio (70 y 15 kg en el caso de un adulto y de un niño, respectivamente).
- AT: tiempo de promedio o periodo sobre el cual se promedia la exposición (ya se ha comentado).

A continuación, se muestran unas tablas en las que se resumen los valores tomados para cada parámetro en los diferentes casos analizados:

PARÁMETROS CONSIDERADOS	
BW (kg)	70
ED (años)	30
EF (días/año)	350
AT sist. (días)	10950
AT canc. (días)	25550
IngR (mg/día)	100
InhR (m ³ /día)	20
PEF (m ³ /kg)	1.36E+09
SA (cm ²)	5700
SL (mg/cm ² /día)	0.07
ABS-Arsénico (adimensional)	0.03
ABS-resto (adimensional)	0.001

Tabla 25. Parámetros considerados para un receptor adulto con exposición residencial.

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 ³ /día)	20
PEF (m ³ /kg)	1.36E+09
SA (cm ²)	5700
SL (mg/cm ² /día)	0.07
ABS-Arsénico (adimensional)	0.03
ABS-resto (adimensional)	0.001

Tabla 26. Parámetros considerados para un receptor adulto ganadero.

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 ³ /día)	20
PEF (m ³ /kg)	1.36E+09
SA (cm ²)	5700
SL (mg/cm ² /día)	0.07
ABS-Arsénico (adimensional)	0.03
ABS-resto (adimensional)	0.001

Tabla 27. Parámetros considerados para un receptor infantil.

5.2.4. CARACTERIZACIÓN DEL RIESGO

Por último, la caracterización del riesgo consiste en la combinación de la información toxicológica referente a los contaminantes presentes y las dosis de exposición de los receptores potencialmente afectados. De esta forma permite alcanzar una estimación cuantitativa del riesgo que supone la situación analizada. En el caso de la Valoración de Riesgos Ambientales, en términos de protección de la salud humana, se asume que (Emgrisa, 2017; De Miguel, 2002):

1. El riesgo que supone la exposición a una sustancia cancerígena se caracteriza cuantitativamente como la probabilidad de desarrollar un cáncer a lo largo de una vida que resulta de combinar la exposición al agente cancerígeno, promediada para una vida, y la potencia cancerígena del mismo, evaluada mediante el factor de pendiente. La fórmula de cálculo del riesgo cancerígeno es:

$$Risk = DC \times SF$$

Siendo:

- Risk: Probabilidad de desarrollar un cáncer a lo largo de una vida completa (70 años). Se acepta el principio general de la aditividad de riesgos individuales: la magnitud del riesgo es tanto mayor cuanto mayor sea el valor numérico calculado.
- DC: Dosis diaria de exposición crónica ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ peso corporal} \cdot \text{día}^{-1}$)
- SF: Factor de Pendiente ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ peso corporal} \cdot \text{día}^{-1}$)⁻¹

Para sustancias cancerígenas, una situación de riesgo aceptable es aquella en que la frecuencia esperada de aparición de cáncer en la población expuesta no excede en uno por cada cien mil casos, es decir, que el valor de riesgo no excede de 10^{-5} .

2. El riesgo para la salud que supone la exposición a una sustancia no cancerígena se caracteriza cuantitativamente mediante el Índice de Peligro (HI, Hazard Index), en el que se compara el nivel de exposición al contaminante y la Dosis de Referencia (mayor concentración para la que no se observan efectos adversos) para la ruta de exposición y el periodo de exposición correspondientes:

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

Siendo:

- D: Dosis o nivel de exposición ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ peso corporal} \cdot \text{día}^{-1}$)
- RfH: Dosis de referencia ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ peso corporal} \cdot \text{día}^{-1}$)

Para sustancias no cancerígenas, una situación de riesgo aceptable es aquella en que, para cada sustancia, el cociente entre exposición a largo plazo y dosis máxima admisible es inferior a la unidad.

Los resultados del análisis de riesgos, recogidos en las siguientes tablas, se han determinado para tres tipos de receptores, tal y como se indicó con anterioridad, adulto residencial y ganadero y receptor infantil con una exposición infrecuente, así como tres vías de exposición (ingestión de partículas, inhalación y contacto dérmico) para 7 elementos (As, Co, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, V y Zn), tomando tres de ellos (As, Co y Ni) como cancerígenos.

Elemento (no cancerígeno)	C (mg/kg)	RfD _{ing} (mg/kg/día)	Ding (mg/kg/día)	HQ _{ing}	RfD _{inhal} (mg/kg/día)	Dinhal (mg/kg/día)	HQ _{inhal}	RfD _{dermal} (mg/kg/día)	Ddermal (mg/kg/día)	HQ _{dermal}	HI=ΣHQ _i
As	23139	3.00E-04	3.17E-02	1.06E+02	4.29E-06	4.66E-06	1.09E+00	1.23E-04	3.79E-03	3.08E+01	1.38E+02
Co	282	3.00E-04	3.86E-04	1.29E+00	1.71E-06	5.68E-08	3.31E-02	3.00E-04	1.54E-06	5.14E-03	1.33E+00
Cu	4299	4.00E-02	5.89E-03	1.47E-01		8.66E-07	2.17E-05	1.20E-02	2.35E-05	1.96E-03	1.49E-01
Mn	1761	1.40E-01	2.41E-03	1.72E-02	1.43E-05	3.55E-07	2.48E-02	5.60E-03	9.63E-06	1.72E-03	4.38E-02
Mo	5	5.00E-03	6.73E-06	1.35E-03		9.90E-10	1.98E-07	1.90E-03	2.69E-08	1.41E-05	1.36E-03
Ni	69	2.00E-02	9.45E-05	4.72E-03	2.86E-05	1.39E-08	4.86E-04	5.40E-03	3.77E-07	6.98E-05	5.28E-03
Pb	1502	3.50E-03	2.06E-03	5.88E-01		3.03E-07	8.65E-05	5.25E-04	8.21E-06	1.56E-02	6.04E-01
Sb	221	4.00E-04	3.02E-04	7.55E-01		4.44E-08	1.11E-04	8.00E-06	1.21E-06	1.51E-01	9.06E-01
V	146	5.04E-03	1.99E-04	3.96E-02	2.00E-06	2.93E-08	1.47E-02	9.00E-05	7.96E-07	8.84E-03	6.31E-02
Zn	220	3.00E-01	3.02E-04	1.01E-03		4.44E-08	1.48E-07	6.00E-02	1.20E-06	2.01E-05	1.03E-03
Elemento (cancerígeno)	C (mg/kg)	Sf _{ing} (mg/kg/día) ⁻¹	Ding (mg/kg/día)	Risk _{ing}	Sf _{inhal} (mg/kg/día) ⁻¹	Dinhal (mg/kg/día)	Risk _{inhal}	Sf _{dermal} (mg/kg/día) ⁻¹	Ddermal (mg/kg/día)	Risk _{dermal}	RISK
As	23139	1.50E+00	1.36E-02	2.04E-02	1.51E+01	2.00E-06	3.02E-05	3.66E+00	1.63E-03	5.95E-03	2.64E-02
Co	282				3.15E+01	2.43E-08	7.67E-07				7.67E-07
Ni	69				8.40E-01	5.95E-09	5.00E-09				5.00E-09

Tabla 28. Resultado de análisis de riesgos para un adulto con exposición residencial (frecuencia de exposición: 350 días/año).

Con esta exposición residencial (350 días/año) considerando un habitante adulto, se obtiene riesgo sistémico debido al contenido de As y Co en los suelos, fundamentalmente por la vía de ingestión de partículas. El HI correspondiente al As es de 138, muy superior a 1, lo que implica un riesgo elevado, y este elemento también supone un riesgo cancerígeno de alta magnitud para los potenciales residentes en la zona. El resto de elementos no contribuyen significativamente al riesgo total, siendo el Sb el más próximo a hacerlo (HI = 0,9).

Elemento (no cancerígeno)	C (mg/kg)	RfD _{ing} (mg/kg/día)	D _{ing} (mg/kg/día)	HQ _{ing}	RfD _{inhal} (mg/kg/día)	D _{inhal} (mg/kg/día)	HQ _{inhal}	RfD _{dermal} (mg/kg/día)	D _{dermal} (mg/kg/día)	HQ _{dermal}	HI=ΣHQ _i
As	23139	3.00E-04	1.81E-03	6.04E+00	4.29E-06	2.66E-07	6.22E-02	1.23E-04	2.17E-04	1.76E+00	7.86E+00
Co	282	3.00E-04	2.21E-05	7.36E-02	1.71E-06	3.25E-09	1.89E-03	3.00E-04	8.81E-08	2.94E-04	7.58E-02
Cu	4299	4.00E-02	3.37E-04	8.41E-03		4.95E-08	1.24E-06	1.20E-02	1.34E-06	1.12E-04	8.53E-03
Mn	1761	1.40E-01	1.38E-04	9.85E-04	1.43E-05	2.03E-08	1.42E-03	5.60E-03	5.50E-07	9.82E-05	2.50E-03
Mo	5	5.00E-03	3.85E-07	7.69E-05		5.66E-11	1.13E-08	1.90E-03	1.53E-09	8.08E-07	7.77E-05
Ni	69	2.00E-02	5.40E-06	2.70E-04	2.86E-05	7.94E-10	2.78E-05	5.40E-03	2.15E-08	3.99E-06	3.02E-04
Pb	1502	3.50E-03	1.18E-04	3.36E-02		1.73E-08	4.94E-06	5.25E-04	4.69E-07	8.94E-04	3.45E-02
Sb	221	4.00E-04	1.73E-05	4.32E-02		2.54E-09	6.35E-06	8.00E-06	6.89E-08	8.61E-03	5.18E-02
V	146	5.04E-03	1.14E-05	2.26E-03	2.00E-06	1.68E-09	8.38E-04	9.00E-05	4.55E-08	5.05E-04	3.60E-03
Zn	220	3.00E-01	1.73E-05	5.75E-05		2.54E-09	8.46E-09	6.00E-02	6.88E-08	1.15E-06	5.87E-05
Elemento (cancerígeno)	C (mg/kg)	Sf _{ing} (mg/kg/día) ⁻¹	D _{ing} (mg/kg/día)	Risk _{ing}	Sf _{inhal} (mg/kg/día) ⁻¹	D _{inhal} (mg/kg/día)	Risk _{inhal}	Sf _{dermal} (mg/kg/día) ⁻¹	D _{dermal} (mg/kg/día)	Risk _{dermal}	RISK
As	23139	1.50E+00	7.76E-04	1.16E-03	1.51E+01	1.14E-07	1.72E-06	3.66E+00	9.29E-05	3.40E-04	1.51E-03
Co	282				3.15E+01	1.39E-09	4.38E-08				4.38E-08
Ni	69				8.40E-01	3.40E-10	2.86E-10				2.86E-10

Tabla 29. Resultado del análisis de riesgos para un adulto ganadero (frecuencia de exposición: 20 días/año).

El contenido de As considerado en los suelos es tan elevado que incluso con esta exposición infrecuente (20 días/año) considerando un habitante adulto, se obtiene riesgo tanto sistémico como cancerígeno debido a este elemento, fundamentalmente por la vía de ingestión de partículas y por contacto dérmico. Sería necesario reducir la exposición a 2 días/año para que no existiese riesgo sistémico, pero hay que tener en cuenta que los elevados contenidos de este metaloide se concentran en unos puntos concretos, sobre los que sería deseable que se hiciera alguna actuación o que al menos se restringiese el acceso a los mismos.

Elemento (no cancerígeno)	C (mg/kg)	RfDing (mg/kg/día)	Ding (mg/kg/día)	HQing	RfDinhal (mg/kg/día)	Dinhal (mg/kg/día)	HQinhal	RfDdermal (mg/kg/día)	Ddermal (mg/kg/día)	HQdermal	HI=ΣHQi
As	23139	3.00E-04	1.69E-02	5.64E+01	4.29E-06	1.24E-06	2.90E-01	1.23E-04	1.01E-03	8.23E+00	6.49E+01
Co	282	3.00E-04	2.06E-04	6.87E-01	1.71E-06	1.51E-08	8.84E-03	3.00E-04	4.11E-07	1.37E-03	6.97E-01
Cu	4299	4.00E-02	3.14E-03	7.85E-02		2.31E-07	5.77E-06	1.20E-02	6.27E-06	5.22E-04	7.90E-02
Mn	1761	1.40E-01	1.29E-03	9.19E-03	1.43E-05	9.46E-08	6.62E-03	5.60E-03	2.57E-06	4.58E-04	1.63E-02
Mo	5	5.00E-03	3.59E-06	7.18E-04		2.64E-10	5.28E-08	1.90E-03	7.16E-09	3.77E-06	7.22E-04
Ni	69	2.00E-02	5.04E-05	2.52E-03	2.86E-05	3.70E-09	1.30E-04	5.40E-03	1.00E-07	1.86E-05	2.67E-03
Pb	1502	3.50E-03	1.10E-03	3.14E-01		8.07E-08	2.31E-05	5.25E-04	2.19E-06	4.17E-03	3.18E-01
Sb	221	4.00E-04	1.61E-04	4.03E-01		1.19E-08	2.96E-05	8.00E-06	3.22E-07	4.02E-02	4.43E-01
V	146	5.04E-03	1.06E-04	2.11E-02	2.00E-06	7.82E-09	3.91E-03	9.00E-05	2.12E-07	2.36E-03	2.74E-02
Zn	220	3.00E-01	1.61E-04	5.37E-04		1.18E-08	3.95E-08	6.00E-02	3.21E-07	5.35E-06	5.42E-04
Elemento (cancerígeno)	C (mg/kg)	Sfing (mg/kg/día) ⁻¹	Ding (mg/kg/día)	Risking	Sfinhal (mg/kg/día) ⁻¹	Dinhal (mg/kg/día)	Riskinhal	Sfdermal (mg/kg/día) ⁻¹	Ddermal (mg/kg/día)	Riskdermal	RISK
As	23139	1.50E+00	1.45E-03	2.17E-03	1.51E+01	1.07E-07	1.61E-06	3.66E+00	8.67E-05	3.17E-04	2.49E-03
Co	282				3.15E+01	1.30E-09	4.09E-08				4.09E-08
Ni	69				8.40E-01	3.17E-10	2.67E-10				2.67E-10

Ilustración 70. Resultado del análisis de riesgos para un receptor infantil (frecuencia de exposición: 20 días/año).

Considerando un receptor infantil que se acerque a la zona más contaminada, incluso con muy baja frecuencia de exposición se alcanzan riesgos sistémico y cancerígeno debido al As. Este riesgo es de mayor magnitud que en el caso de un receptor adulto, debido a su menor peso y mayor tasa de ingestión (por el hábito de llevarse las cosas a la boca). Aunque es muy improbable que los niños visiten esta zona, debería limitarse su acceso.

Por lo tanto, para los tres escenarios planteados se alcanzan riesgos sistémico y cancerígeno debido al As, alcanzándose exclusivamente riesgo sistémico debido al Co en el caso de adultos con exposición residencial

6. CONCLUSIONES

La relación de la minería con el medioambiente ha evolucionado considerablemente en los últimos años, llevando al desarrollo de numerosas medidas destinadas a la protección y conservación medioambiental. Sin embargo, los antiguos trabajos mineros estaban exentos del cumplimiento de medidas ambientales tan estrictas como las actuales, lo cual se traduce en la presencia de diversas instalaciones, balsas o escombreras, en los antiguos emplazamientos mineros. Estas instalaciones, abandonadas en la actualidad, constituyen fuentes de contaminación ambiental y un riesgo potencial para la salud de las personas y los ecosistemas.

Un ejemplo de instalaciones mineras abandonadas es la mina Tres Amigos, objeto de estudio de este trabajo. Situada en el municipio de Polentinos (Palencia) esta antigua mina llevó a cabo la explotación de skarns Cu-Au entre 1864 – 1909 y fue posteriormente reabierta por sus altos contenidos en As entre 1942 – 1961. Sus labores subterráneas contaron con un frente de 60 m en el nivel con más mineral y 5 niveles de explotación (100 m de desarrollo vertical). En el piso 3 (-60 m) existe un socavón transversal de 700 m de longitud, por donde se extraía el mineral y se hacía el desagüe, el cual conecta con el lavadero situado en la orilla del río Pisuerga. La antigua mina ocupa una extensión de terreno considerable en la que actualmente está muy presente la vegetación.

Los indicios mineros de tipo skarn del área de Carracedo tienen un gran interés metalogénico y minero, debido a que estos constituyen una de las pocas manifestaciones de mineralizaciones relacionadas directamente con la actividad plutónica existente dentro del conjunto de la Cordillera Cantábrica. Entre estos apuntamientos plutónicos destaca el skarn de Carracedo, el cual explotó la mina Tres Amigos.

Los constituyentes metálicos principales observados en los fragmentos de roca de las escombreras son dos, arsenopirita y calcopirita, que se encuentran en los casos más frecuentes en íntima asociación. En líneas generales, la arsenopirita es más frecuente y aparece en cristales de tamaño muy grueso, muy fracturados, con una textura superficial

bastante oquerosa y, en ocasiones, estriada. Su estado de conservación es bueno, presentando en muchos casos hábitos euhedrales, aunque en algunas muestras resulta perceptible una modesta alteración generalmente a partir de las fracturas internas, con neoformación de escorodita. Por otro lado, la calcopirita no es tan frecuente como la arsenopirita, pero sí es posible atribuirle los mismos rasgos citados para la arsenopirita: tamaño milimétrico, superficie oquerosa, y alteración en este caso algo más importante a minerales supergénicos de color grisáceo (calcosina, probablemente). La roca encajante es un carbonato cristalino, con multitud de espacios intercrystal, en los que aparecen minerales que no es posible identificar por reflexión, de dureza mayor, muy probablemente silicatos.

Para llevar a cabo el estudio de la posible afección del suelo fueron tomadas y analizadas 35 de muestras, que permitieron hacer un posterior estudio estadístico, mapas de isoconcentraciones, una valoración de la contaminación y una cuantificación del riesgo para potenciales receptores que frecuenten la zona.

Destaca la elevada concentración media de Cu en los suelos, de más de 2500 mg/kg, llegando a un máximo de 2,7% Cu, pero sobre todo resulta muy relevante la elevada concentración de As, con un valor medio de más de 7900 mg/kg en la zona estudiada, y una concentración máxima del 5% en una muestra tomada al pie de una de las escombreras. Los residuos de la planta metalúrgica, que aún permanecen en sus proximidades, alcanzan contenidos de hasta 25% As.

Se ha podido constatar que aquellos elementos relacionados con la mineralización y posterior explotación minera (como Cu, Zn, Ag, Sb, As) tienen una distribución espacial análoga en los suelos, cuyos valores máximos coinciden con la situación de la mina, las escombreras y la antigua planta de tratamiento metalúrgico. También se observan elevadas concentraciones en una muestra tomada en el abanico de sedimentación del arroyo -justo antes de su desembocadura en el río Pisuerga- que lleva discurriendo más de medio siglo por entre las escombreras. En cambio, los elementos de origen geogénico (como K y Rb), presentan una distribución espacial homogénea y diferente a la de los anteriores elementos.

Debido a la existencia de un gran número de muestras con concentraciones en varios elementos que superan los niveles genéricos de referencia establecidos para suelos, se considera necesaria la realización de una evaluación de riesgos. Este análisis se llevó a

cabo planteando tres escenarios posibles: exposición residencial de los vecinos que viven muy próximos a las instalaciones metalúrgicas, exposición infrecuente por actividad ganadera y receptor infantil, obteniéndose los siguientes resultados:

- Considerando un habitante adulto con una exposición residencial (350 días/año), se obtiene un riesgo cancerígeno de alta magnitud (debido a la presencia de As en los suelos) para los potenciales residentes en la zona. También se obtiene un riesgo sistémico debido al contenido de As y Co en los suelos, fundamentalmente por la vía de ingestión de partículas.
- Con la exposición de un trabajador adulto que visita la zona para atender el ganado, segar la hierba, etc., para lo cual se ha estimado una frecuencia de la exposición de 20 días/año, el contenido de As considerado en los suelos es tan elevado que incluso con esta exposición infrecuente, se obtiene riesgo tanto sistémico como cancerígeno debido a este elemento, fundamentalmente por la vía de ingestión de partículas y por contacto dérmico.
- Por último, considerando un receptor infantil que se acercase a la zona (algo poco probable), incluso con muy baja frecuencia de exposición se alcanzan riesgos cancerígeno y sistémico debido al As y de mayor magnitud que en el caso de un receptor adulto.

Sería por tanto deseable la realización de un estudio más detallado de cara a conseguir una mejor caracterización de la zona (por ejemplo, dada su amplia extensión, las muestras se separaron 100 m entre sí, pero podría ser interesante realizar un muestreo de mayor densidad) y valorar posibles medidas de remediación, aislamiento y/o limitación de accesos de posibles receptores con el fin de reducir sus riesgos de exposición.

Por otra parte, se realizó también la toma y análisis de una muestra de agua del arroyo de Parrazales, obteniéndose unas concentraciones en As, Cd, Cr, Hg, Pb y Se superiores a los límites establecidos por el RD 817/2015. Por tanto, sería también deseable realizar un muestreo de aguas del arroyo a lo largo del año hidrológico, así como de sus sedimentos, prestando especial atención al abanico formado antes de su desembocadura en el río Pisuerga.

REFERENCIAS

- Acosta et al. (2017). *Introducción a la contaminación de suelos*. Madrid: Mundi-Prensa.
- Ambrose, T. (1972). *The stratigraphy and structure of the pre-carboniferous rocks North-West of Cervera de Pisuerga, Cantabrian Mountains, Spain*. Ph. D. Thesis University of Sheffield.
- Archivo histórico minero. (2018). *Galería principal en las instalaciones abandonadas de la mina Divina Providencia. Villanueva de Pontedo. Cármenes. León*. Obtenido de <https://www.archivohistoricominer.org/>
- ASTDR. (2021). *Resúmenes de Salud Pública - Arsénico (Arsenic)*. Recuperado el 2021, de Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades: https://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs2.html
- ASTDR. (2021). *Resúmenes de Salud Pública - Cobalto (Cobalt)*. Obtenido de Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades: https://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs33.html
- ASTDR. (2021). *Resúmenes de Salud Pública - Cobre (Copper)*. Obtenido de Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades: https://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs132.html
- ASTDR. (2021). *Resúmenes de Salud Pública - Manganeso (Manganese)*. Obtenido de Agencia para las Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades: https://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs151.html
- ATSDR. (2021). *Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades*. Obtenido de Resúmenes de Salud Pública - Cinc (Zinc): https://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs60.html
- ATSDR. (2021). *Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades*. Obtenido de Resúmenes de Salud Pública - Plomo (Lead): https://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs13.html
- ATSDR. (2021). *Resúmenes de Salud Pública - Antimonio (Antimony)*. Obtenido de Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades: https://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs23.html
- ATSDR. (2021). *Resúmenes de Salud Pública - Cobre (Copper)*. Obtenido de Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades: https://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs132.html
- ATSDR. (2021). *Resúmenes de Salud Pública - Níquel (Nickel)*. Obtenido de Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades: https://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs15.html
- ATSDR. (2021). *Resúmenes de Salud Pública - Vanadio (Vanadium)*. Obtenido de Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades: https://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs58.html
- Binnekamp, J. (1965). Lower Devonian brachiopods and stratigraphy of North Palencia (Cantabrian Mountains, Spain). *Leidse Geol. Meded.*, 33, 1-62.

- BOPA. (2014). *Resolución de 20 de marzo de 2014, de la Consejería de Fomento, Ordenación del Territorio y Medio Ambiente, por la que se establecen los Niveles Genéricos de Referencia para metales pesados en suelos del Principado de Asturias*. Obtenido de BOPA, 21 de abril de 2014: <https://sede.asturias.es/bopa/2014/04/21/2014-06617.pdf>
- CHD. (2015). *Plan Hidrológico de la parte española de la demarcación hidrográfica del Duero (2015-2021). Anejo 2 Inventario de recursos hídricos*. Obtenido de Confederación Hidrográfica del Duero: https://www.chduero.es/documents/20126/74203/PHD15-020_00_InvRecHidr-v03_00.pdf
- CHD. (2021). *Características generales de la Cuenca del Duero*. Obtenido de Confederación Hidrográfica del Duero: <https://www.chduero.es/la-cuenca-del-duero#ambito-territorial>
- Climate-data.org. (2021). *Cervera de Pisuerga Clima (España)*. Obtenido de <https://es.climate-data.org/europe/espana/castilla-y-leon/cervera-de-pisuerga-187014/>
- De Miguel, E. (2002). *Apuntes sobre la evaluación de riesgos ambientales. E.T.S. Ingenieros de Minas y Energía. Universidad Politécnica de Madrid*.
- Emgrisa. (15 de 04 de 2017). *Qué es una evaluación de riesgos ambientales*. Obtenido de Emgrisa: <https://www.emgrisa.es/publicaciones/que-es-una-valoracion-de-riesgos-ambientales/>
- EPA. (2021). Obtenido de United States Environmental Protection Agency: <https://www.epa.gov/iris>
- Espí, J., de la Torre, L., & Romero, P. (2020). La minería metálica española del año 2020 y la definición económica, tecnológica y sostenible de sus proyectos. *Industria y Minería*, 17-57.
- Fototeca Digital. (2021). *Cartografía raster del IGN*. Obtenido de Instituto Geográfico Nacional: <http://fototeca.cnig.es/>
- Fototeca Digital. (2021). *Vuelo americano serie B (1956-1957)*. Obtenido de Instituto Geográfico Nacional: <http://fototeca.cnig.es/>
- Galán Huertos, E., & Romero Baena, A. (2008). Contaminación de Suelos por Metales Pesados. (págs. 48-60). Sevilla: Departamento de Cristalografía, Mineralogía y Química Agrícola. Facultad de Química. Apartado 553. Universidad de Sevilla.
- Generalitat de Catalunya. (2003). *Departament de Medi Ambient. Causes i conseqüències de la contaminació dels sòls*.
- Geoaprendo. (2021). *Depósitos tipo skarn*. Obtenido de Geoaprendo: <https://www.geoaprendo.com/2015/06/resumen-depositos-tipo-skarn.html>
- Google Earth. (2021). *Imagen satélite de la mina Tres Amigos*. Obtenido de Google Earth: <https://earth.google.com/web/@42.96876296,-4.48244789,1139.74349813a,79501.70236048d,35y,0h,0t,0r>
- Google Earth. (2021). *Inicio de la pista que lleva a la mina*. Obtenido de Google Earth: <https://earth.google.com/web/@42.96876296,-4.48244789,1139.74349813a,79501.70236048d,35y,0h,0t,0r>

- Google Earth. (2021). *Localización de la mina Tres Amigos*. Obtenido de Google Earth:
<https://earth.google.com/web/@42.96876296,-4.48244789,1139.74349813a,79501.70236048d,35y,0h,0t,0r>
- Google Maps. (2021). *Posibles rutas en coche desde la Escuela de Minas hasta la zona de estudio*. Obtenido de Google Maps:
<https://www.google.es/maps/dir/Escuela+de+Ingenier%C3%ADa+de+Minas,+Energ%C3%ADa+y+Materiales+-+Universidad+de+Oviedo,+Calle+de+la+Independencia,+Oviedo/42.930474,-4.4902902/@42.9294136,-6.0815982,258501m/data=!3m2!1e3!4b1!4m9!4m8!1m5!1m1!1s0xd368cfd141f4>
- Herrera, J. (2008). *La protección medioambiental en minería y el desarrollo minero sostenible*. Madrid: Universidad Politécnica Superior de Ingenieros de Minas.
- Hopenhayn, C. (2006). Arsenic in drinking water: impact on human health. *Elements*, 2(2), 103-107.
- IGME. (21 de 05 de 1977). *Hoja magna Barruelo de Santullán*. Obtenido de Instituto Geológico y Minero de España: www.igme.com
- IGME. (1977). *Memoria asociada al mapa de la hoja 107 (Barruelo de Santullán)*. Obtenido de IGME:
<http://info.igme.es/cartografiadigital/datos/magna50/memorias/MMagna0107.pdf>
- Lenntech. (2021a). *Cobre*. Obtenido de Lenntech:
<https://www.lenntech.es/periodica/elementos/cu.htm>
- Lenntech. (2021b). *Arsénico*. Obtenido de Lenntech:
<https://www.lenntech.es/periodica/elementos/as.htm>
- Martín Izard, A., & Palero Fernández, F. (1986). El skarn de Carracedo (San Salvador de Cantamuda). Un ejemplo de mineralización pirometasomática en el norte de la provincia de Palencia. *Studia Geologia Salmanticensis*, 171-192.
- Martín, G. (2014). *LA GEOLOGÍA DEL ÁREA DEL PISUERGA (SURESTE DE LA ZONA CANTÁBRICA): ESTRATIGRAFÍA Y EVOLUCIÓN TECTONOSEDIMENTARIA DE CUENCAS TRANSPORTADAS (PIGGY-BACK) PENSILVÁNICAS*. Tesis doctoral inédita, Universidad de Salamanca, 275p.
- Minesur. (2021). *Mina Los Santos (Salamanca)*. Obtenido de Minesur:
<https://minesur.es/proyecto/11/mina-los-santos-salamanca>
- MITECO. (2021). *Metales pesados*. Obtenido de Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico. Gobierno de España: https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/atmosfera-y-calidad-del-aire/emisiones/prob-amb/metales_pesados.aspx
- O'Day, P. (2006). Chemistry and Mineralogy of Arsenic. *Elements*, 77-83.
- Oriol, R. (1888). *La industria minera en la provincia de Palencia*. Madrid: Sociedad Económica Palentina.

- Patrimonio Castilla y León. (2021). *Las Médulas*. Obtenido de Patrimonio Castilla y León:
<http://www.patrimoniocastillayleon.com/es/las-medulas>
- RAE. (23 de 04 de 2021). *Linotipia*. Obtenido de Real Academia Española:
<https://dle.rae.es/linotipia>
- Raith, M. M., & et al. (04 de 06 de 2012). *Guía para la microscopía de minerales en lámina delgada*. Obtenido de
http://www.minsocam.org/msa/OpenAccess_publications/Guide_Thin_Sctn_Mcrscopy/Thin_Sctn_Mcrscopy_2_prnt_spn.pdf
- Ramírez, C. (2019). Evolución histórica de la protección ambiental en la minería en España. *Revista Internacional de Ciencias Sociales*, 19-34.
- Rubio Requena, A. (03 de 06 de 2021). *Glosario de mineralogía*. Obtenido de
<http://mineralespana.es/GlosarioMineralogico2.htm>
- SIEMCALSA. (2007). *La minería en Castilla y León*. Junta de Castilla y León. Conserjería de Economía y Empleo.
- SIEMCALSA. (2008). *Los Recursos Mineros de Castilla y León*. Domènech e-learning multimedia, S.A.
- SIEMCALSA. (28 de 11 de 2014). Nueva campaña en el proyecto Estalaya. Obtenido de SIEMCALSA.
- SIEMCALSA. (20 de 05 de 2021). *Proyecto Estalaya*. Obtenido de SIEMCALSA:
<http://www.siemcalসা.com/images/proyectos/pdf/valverdin.pdf>
- SPSS Free. (2021). *Medidas de Distribución - Asimetría y Curtosis*. Obtenido de SPSS Free:
<http://www.spssfree.com/curso-de-spss/analisis-descriptivo/medidas-de-distribucion-curtosis-asimetria.html>
- Thermo Scientific. (2021). *NITON XL3t 900Analyzer User's Guide*. Obtenido de Thermo Scientific: <https://www.keele.ac.uk/media/keeleuniversity/facnatsci/schgge/xrf/Niton-Manual-XL3t-900-v6.5-GOLDD.pdf>
- Universidad de Alicante. (2021). *Fluorescencia de rayos X*. Obtenido de
<https://sstti.ua.es/es/instrumentacion-cientifica/unidad-de-rayos-x/espectroscopia-de-fluorescencia-de-rayos-x.html>
- Universidad del País Vasco. (2021). *Microscopio Petrográfico*. Obtenido de
<http://www.ehu.eus/mineralogiaoptica/el-microscopio-petrografico.html>
- Van de Graaff, W. (1971). Facies distribution and basin configuration in the Pisuerga area before the Leonian phase. *Trabajos de Geología. Universidad de Oviedo*, 3, 161-177.
- Van Ginkel, A. (1972). Correlation of the Myachkovian and Kasimovian in the USSR with the West European subdivision. *Leidse Geol. Meded*, 49, 1-7.
- Vaughan, D. (2006). Arsenic. *Elements*, 2(2), 71-75.
- Wagner, R., & al., e. (1973). The post leonian basin in Palencia. A report on the stratigraphy of cantabrian stage. . *Geol. Survey of Prague*, 89-146.

Wikiloc. (2021). *Ruta Peña María desde Triollo*. Obtenido de Wikiloc:
<https://es.wikiloc.com/rutas-senderismo/pena-maria-circular-desde-triollo-21641402/photo-13624350>

Wikipedia. (2020). *Pisuerga*. Obtenido de Wikipedia: <https://es.wikipedia.org/wiki/Pisuerga>

Yepes, B., & Pulgarín, L. (2021). *¿Cómo se forma el suelo?. El suelo y su biología*. Obtenido de <https://elsueloysubiologia.wordpress.com/como-se-forma-el-suelo/>