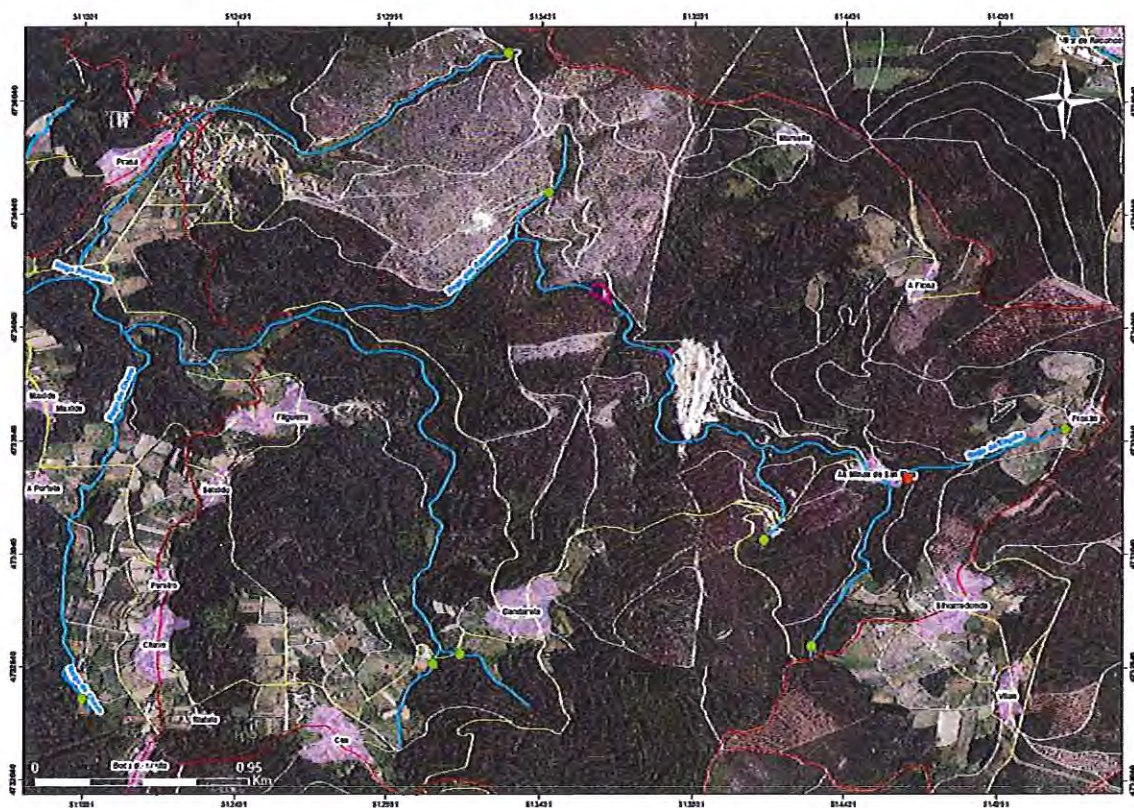


# ESTIMACION DE NIVELES GENÉRICOS DE REFERENCIA DE LA CALIDAD DE LAS AGUAS DEL ENTORNO DE LA MINA DE SAN FINX



LABORATORIO DE TECNOLOGÍA AMBIENTAL  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES TECNOLOGICAS

Felipe Macías Vázquez

Ramón Verde Vilanova

Carmen Pérez Llaguno

Junio 2018

# ESTIMACION DE NIVELES GENÉRICOS DE REFERENCIA DE LA CALIDAD DE LAS AGUAS DEL ENTORNO DE LA MINA DE SAN FINX

## 1.- Antecedentes

El Real Decreto 817/2015, de 11 de septiembre, por el que se establecen los criterios y normas de calidad que se pretende alcanzar establece en sus anexos IV B-3. y V B-2 que al contrastar los resultados se tendrán en cuenta: *“las concentraciones de fondo naturales de metales y sus compuestos, cuando dichas concentraciones impidan cumplir el valor fijado por la correspondiente NCA”*. Lo mismo sucede para elementos no metálicos, como el As y el Se.

Obviamente las zonas mineralizadas, donde existen yacimientos, y más si estos han sido explotados desde largo tiempo, modificando las condiciones naturales, pueden presentar anomalías de concentración metálica y no metálica que influyen en la composición de las aguas, bien directamente, por la solubilidad propia de cada mineral, variable en función de condicionantes de la lixiviación de diferentes elementos, tales como su composición, grado de cristalinidad, tamaño de partícula, etc., o bien, por la existencia de procesos de oxidación de sulfuros (naturales o inducidos por las actividades antiguas) que modifiquen puntualmente las relaciones de solubilidad y lixiviación propias de los materiales que atraviesa el agua tanto en superficie como en profundidad. Estas situaciones son conocidas en muchos lugares e incluso, en algunos casos, como el del río Tinto en la Faja Pirítica Ibérica, han llevado al reconocimiento de la necesidad de preservación de esas condiciones anómalas, por la existencia de unas condiciones de biodiversidad y propiedades biogeoquímicas especiales.

En el caso de la mina de San Finx hay abundantes factores que pueden explicar la necesidad de considerar unos niveles diferentes a los objetivos de calidad generales de las cuencas fluviales que deben ser exigidos a los actuales propietarios en la masa de agua definida en el río Rabadeira, entre la escombrera de la mina y la presa aguas abajo. Entre otros podemos destacar los siguientes:

- **La naturaleza litológica de la zona que influye en la calidad de las aguas.** Todo el conjunto de la cuenca del río Rabadeira y su entorno pertenece geológicamente a un área fuertemente mineralizada en zonas de contacto entre materiales pizarreños y granitos, que han sido afectados por procesos pneumatolíticos e hidrotermales, que han conducido a la formación de un yacimiento con fuerte anomalía de concentración de determinados metales asociados a un conjunto de filones de cuarzo mineralizados con wolframita, casiterita, calcopirita, pirita, pirrotina, arsenopirita y otros minerales que aparecen en concentraciones menores. Además, la zona se encuentra próxima a la unidad definida por Parga Pondal, como el complejo Malpica-Tuy o “Fosa blastomilonítica”, que desde la costa de Bergantiños llega a Tuy presentando importantes procesos hidrotermales con caolinización intensa, presencia de numerosos yacimientos con indicios de metales pesados y, entre ellos, de minerales de niobio y

tántalo, junto con wolframio y estaño y presencia de una mayor radioactividad natural, que alcanza su máximo en los gneises de riebeckita de la Sierra do Galíñeiro. Estas formaciones geológicas justifican la presencia de abundantes minerales resistentes, ricos en metales pesados, en las formaciones sedimentarias costeras que han sido estudiadas por Arps y otros autores en las rías de Noya y Arosa y por el IGME, en el proyecto Finisterre. En este último documento se señala la extraordinaria abundancia en los sedimentos costeros desde Finisterre a la ría de Arosa de minerales como: ilmenita, granates, monacitas, niobiotantalita, rutilo, zircón e incluso mispiquel. Además, los mapas geológicos de la zona señalan la presencia de rocas metabásicas, derivadas de corteza oceánica, en las que se acumulan concentraciones mayores que en la corteza continental de elementos como Fe, Mn, C, Cu o Cr, entre otros, siendo este un hecho diferenciador de Galicia, con fuerte influencia en determinadas zonas de corteza oceánica, respecto a las zonas dominantes en Europa de corteza continental, lo que explica las mayores concentraciones de los Niveles Genéricos de Referencia de los Suelos en elementos como As, Cd, Cu, Ni, etc., (Macías y Calvo de Anta, 2008).

- Parece lógico pensar que, si las formaciones geológicas influyen en las concentraciones y naturaleza de los suelos y, con ello hay que modificar los Niveles Genéricos de Referencia, lo mismo debe hacerse con las aguas que entran en contacto con ellos, pues de forma natural, tendrán una mayor concentración de elementos derivados de la interacción de sus minerales constituyentes con el agua.
- **Los procesos tectónicos.** Toda la zona ha estado sometida a la orogenia hercínica, que ha producido una serie de plegamientos, fracturas y diaclasas, a través de las cuales se han movilizado los materiales que hoy constituyen los filones de cuarzo y su enriquecimiento en sulfuros y óxidos metálicos. Posteriormente, el plegamiento alpino ha reactivado las fracturas anteriores, de modo que todo el conjunto del entorno de San Finx aparece intensamente fracturado, y es, a través de dichas fracturas, por donde se infiltra el agua de lluvia, saturada de oxígeno, generando oxidaciones puntuales en los minerales con los que entra en contacto. Esta oxidación natural, sin duda, se produce a favor de diaclasas y fracturas a través de las cuales el agua circula e interactúa con diferentes minerales modificando en mayor o menor medida, la composición de las aguas de infiltración y, por tanto, de las aguas freáticas que luego forman surgencias y fuentes influenciando la composición de las aguas superficiales.
- **Los procesos mineros antiguos.** Según los datos disponibles, la explotación del yacimiento de San Finx se remonta a los fenicios y ha sido objeto, a lo largo del tiempo, de períodos de intensificación de la explotación al menos, en la Edad Media y en los siglos XIX y XX. Minería convencional autorizada, con las tecnologías propias de su tiempo, y minería clandestina, han llenado de pozos y galerías la zona, de modo que los actuales propietarios se encuentran con una situación especial, en la que si no se realiza ningún tipo de actividad minera las aguas de salida del conjunto de la explotación no podrán ser mejoradas. Por otra parte, la calidad de las aguas que han entrado en las galerías y pozos es el resultado de la interacción del agua de lluvia con los materiales, enriquecidos en sulfuros y óxidos metálicos, fuertemente fracturados por procesos naturales, pero también con el añadido del incremento de la superficie de contacto agua-mineral que han supuesto las excavaciones antiguas.

Estos tres factores fundamentan la necesidad de establecer niveles de calidad de las aguas propias para la zona de explotación, especialmente si se tiene en cuenta que la masa de agua del rego Rabadeira se ha establecido prácticamente encima de la zona mineralizada y no en una zona de mezcla más alejada.

## **2.- Estimación de los niveles genéricos de calidad teniendo en cuenta el factor litológico local.**

### **2.1.- Normativa aplicable**

Para determinar los niveles naturales de calidad de las aguas de este contexto deben seguirse las normas del RD antes citado, según el cual se determina que la calidad de las aguas viene establecida por la “calidad ecológica”, de forma prioritaria, y por la “calidad química”.

De acuerdo con el RD la clasificación del Estado de Calidad de las aguas (**artículo 9**), se formulará en función de los análisis y cálculo de los parámetros establecidos y de los criterios para la combinación de indicadores de los elementos de calidad biológicos. Anexo III NCA. El seguimiento de la calidad biológica tiene normas concretas para saber los factores y parámetros que deben ser seguidos y, recientes estimaciones, incluyendo determinaciones de invertebrados acuáticos, macrofitas, etc., consideran que todo el tramo de la masa de agua del rego de Rabadeira en contacto con la mina y las escombreras de antiguas explotaciones hasta las presas tiene una calidad de *moderada a buena*, (Tapia, 2017), sin que se perciban perturbaciones graves a pesar del abandono, en ocasiones de larga duración, de las instalaciones mineras, y, en consecuencia, de los procesos de depuración o tratamiento de las aguas que salen de los numerosísimos huecos mineros existentes en la zona, de la que puede decirse que es como un enorme queso gruyere.

En el caso de la “calidad química”, se indica que lo importante son los efectos sobre la calidad ecológica y se cita a la **biodisponibilidad de los elementos disueltos como un elemento central**. La determinación de la biodisponibilidad para todos los organismos es difícil de determinar, aunque una aproximación puede obtenerse a partir de la modelización termodinámica que permite conocer la actividad de las diferentes especies existentes y, muy especialmente, de las de mayor toxicidad (en el caso de los elementos metálicos las especies libres).

Un procedimiento aproximativo para determinar los niveles propios de la zona puede establecerse de modo similar al de los criterios para los elementos contaminantes de los suelos que pueden proceder de fuentes naturales. Tal como lo regula el Real Decreto 9/2005, de 14 de enero, por el que se establece la relación de actividades potencialmente contaminantes del suelo y los criterios y estándares para la declaración de suelos contaminados el procedimiento de determinación de los Niveles Genéricos de Referencia se basa en el estudio de los niveles de fondo existentes, lo que permite detectar las anomalías causadas por las actuaciones antrópicas. Estos niveles de fondo pueden contrastarse con las disoluciones de equilibrio del

agua de lluvia con los distintos tipos de materiales y minerales en condiciones de oxidación diferentes a través de los cuales puede circular el agua, estableciéndose así una serie de valores diferentes para cada microsistema que permiten definir mejor los umbrales de calidad posibles.

Los niveles de referencia de los parámetros químicos establecidos para la norma de calidad ambiental se representan en dos grupos: Sustancias prioritarias y otros contaminantes. Anexo IV, y Sustancias preferentes Anexo V, NCA.

En ambos casos, para la evaluación del estado de las masas de agua superficiales, las concentraciones de sustancias se estipulan en función de dos valores, según la concentración Media Anual (MA), para cada tipología de masa de agua y según la Concentración Máxima Admisible (CMA).

El estado químico de las aguas superficiales *se clasificará como: bueno, o «no alcanza el buen estado»*. Para ello *“se aplicarán las NCA de las sustancias incluidas en el anexo IV”*: *sustancias prioritarias, entre las que están los elementos cadmio, plomo, mercurio y níquel (en lo sucesivo “metales”), para las que las NCA del agua se refieren a la concentración disuelta*. Factor importante y a tener en cuenta, porque muchos análisis realizados contabilizan las partículas finas en suspensión o, lo que es peor, las determinaciones se realizan en un agua a la que para su conservación se ha añadido ácido y éste disuelve a las partículas finas, especialmente las menos cristalinas, pudiendo dar valores más elevados que no responden a la concentración verdaderamente disuelta. Por ello, la norma incide en esta cuestión al señalar que lo que sería más adecuado es la concentración biodisponible y en el anexo Anexo IV B recuerda que: *“al contrastar los resultados se tendrán en cuenta las concentraciones de fondo naturales de metales y sus compuestos, cuando dichas concentraciones impidan cumplir el valor fijado por la correspondiente NCA”*. Anexo IV B-3.

Lo mismo sucede para los elementos prioritarios: *caso del arsénico, cobre, cromo, selenio y zinc (en lo sucesivo “metales”), las NCA del agua se refieren a la concentración disuelta o bien, cuando se indique de modo específico, a la concentración biodisponible”*. Además, al igual que en el caso anterior, en los resultados se tendrán en cuenta *“las concentraciones de fondo naturales de metales y sus compuestos, cuando dichas concentraciones impidan cumplir el valor fijado por la correspondiente NCA”*. Anexo V B-2.

Los pequeños regatos presentes en el entorno de San Finx, estarían expuestos, en primer lugar, a la contaminación potencial originada por la naturaleza de los materiales geológicos existentes en la zona. Estos, esquistos cuarzosos constituyen fuentes de fondo naturales de metales y sus compuestos. Por ello, será necesario diferenciar entre la “concentración de sustancias” de origen natural, y la verdaderamente identificada como originada por la actividad de explotación de la mina.

Asimismo, deben tenerse en cuenta los plazos para la incorporación de los valores de referencia y límites de cambio de clase y de las normas de calidad ambiental”. A este respecto las normas señalan: 1. En relación a las condiciones de referencia del anexo II (*tendrán efecto*

*a partir 22 de diciembre de 2015) y las sustancias preferentes de anexo V (prioritarias) tendrán efecto a partir 22 de diciembre de 2018). Las condiciones de referencia y límites de clases de estado, ...se considerarán en la ejecución del programa de medidas previsto en el plan hidrológico de cuenca de 2015, con objeto de lograr el buen estado ecológico de las aguas superficiales en relación con dichos indicadores a más tardar el 22 de diciembre de 2027.*

2.- En relación a las sustancias del anexo IV, *las NCA revisadas tendrán efecto a partir del 22 de diciembre de 2018, (incluidos Ni y Pb) con objeto de lograr el buen estado químico de las aguas superficiales en relación con dichas sustancias a más tardar el 22 de diciembre de 2021 mediante programas de medidas incluidas en los planes hidrológicos de cuenca.*

En el caso que nos ocupa se trataría del cumplimiento del Plan hidrológico de Galicia Costa y en concreto los estándares establecidos para el Plan de Cuenca del río Traba. En el caso de que fuera necesario, dada la localización de su desembocadura y por posibles afecciones a cultivos marinos, habría de considerarse el Plan de Ordenación y Saneamiento de la Ría Muros-Noya.

Es conveniente señalar que la clasificación del estado de las masas de agua llevará asociado un nivel de confianza que ha de ser calculado conforme a lo establecido en los criterios especificados en el anexo III B.

## **2.2.- Aproximaciones a la determinación de los niveles de concentración metálica teniendo en cuenta el factor litológico diferencial.**

Para ello se propone:

**2.2.1.- Análisis de las aguas naturales de los diferentes microsistemas de la zona.** Los de mayor interés son las aguas que han entrado en contacto con el sustrato geológico y, en lo posible, con el sustrato geológico del yacimiento, tales como manantiales, fuentes y pozos. Por ello se seleccionan:

- Las zonas de nacimiento de los Regos da Rabaceira, Pesqueira, Espiño, Chave, Rego de Vilacoba y otros ríos del entorno con litología de contactos esquistos-granitos similar a la del entorno minero.

- Fuentes y Pozos de vecinos de la zona

- Aguas de escorrentía por los "talwegs".

- Aguas de mina.

  - Agua de salida de mina por el nivel 4.

  - Agua de escurrido en zonas de fracturación en el interior de la mina.

Aguas del proceso de explotación minera actual en el momento de salida y tras su primera decantación.

Aguas de la balsa final de decantación.

Aguas de escorrentía de los acúmulos de gravas y arenas.

Para evitar procesos de dilución/concentración que afecten a las concentraciones usuales, las aguas deben ser recogidas en un momento sin lluvias intensas y a los 3 días después de las mismas. Se han tomado tres tipos de muestras en el mes de mayo de 2018 (días 2 y 3 de mayo):

- Aguas de la cabecera de los arroyos del entorno de la mina de San Finx. (Se diferencian con la letra C inicial).
- Aguas de fuentes. (Se diferencian con la letra F inicial).
- Aguas de huecos mineros actualmente inactivos y procedentes de explotaciones anteriores. (Se diferencian con la letra M inicial).

Los datos analíticos se encuentran en las tablas del anexo. Además, se han tenido en cuenta datos de diferentes muestreos realizados en 2016 y 2017. Para su interpretación se analizarán por grupos, diferenciando aguas de cabecera (C), fuentes (F), minas (M) y ríos.

De los datos analíticos se demuestra que hay importantes diferencias entre los diferentes tipos de aguas y dentro de cada grupo, poniendo de manifiesto la heterogeneidad del conjunto de las aguas de la cuenca en diferentes parámetros. (ver anexos y Tabla 1).

Las aguas de cabecera y de las fuentes son ácidas. En el primer caso, el pH de las aguas de cabecera oscila entre 4,0 y 6,4 (muestreo de mayo 2018) con un tercio de las aguas presentando valores de pH inferiores a 5,0. Para el mismo muestreo el pH de las aguas de fuentes oscila entre 4,8 y 6,4 con la mitad de ellas con valores inferiores a 5,0. Paradójicamente, en las aguas de mina es donde se alcanzan los valores mayores, entre 5,8 y 6,4.

Un aspecto destacable es la fuerte oxigenación de las aguas, con valores del Eh siempre superiores a 450 mV e incluso en las fuentes siempre superior a 500 mV. Este dato pone de manifiesto la intensa oxidación de las aguas y, por tanto, la fuerte tendencia a la oxidación de los materiales reducidos, como los sulfuros metálicos.

La Conductividad eléctrica es, en todos los casos, baja, como corresponde a aguas de Galicia. En las aguas de cabecera y fuentes el valor de la conductividad eléctrica es inferior a 60  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , mientras que, en las aguas de mina, lógicamente más mineralizadas, se alcanzan valores de hasta 200  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , que, en todo caso corresponden a aguas muy desionizadas, por lo que para todos los elementos los valores umbrales serán siempre los correspondientes a aguas muy blandas. Dentro de esta tendencia de aguas muy desionizadas hay importantes diferencias en la concentración de los elementos alcalinos y alcalinotérreos.

La tabla 1 recoge los valores medios, desviación típica y percentil 90 de los diferentes grupos de aguas y del total de las mismas, excluyendo las aguas de mina. Los datos utilizados para este análisis se encuentran en el anexo 1.

Cabe destacar, en primer lugar, la diferenciación de estas últimas respecto al otro conjunto, pero también las importantes diferencias entre ellas. Lo más notable es el cambio del anión movilizador que, en las aguas de cabecera, fuentes y ríos es el ión cloruro el dominante, seguido de sulfatos y nitratos, mientras que en las aguas de mina el principal anión movilizador es el sulfato. (Tabla 1). También hay diferencias significativas entre los valores de concentración de Ca, Mg y Al, siempre más elevados en las aguas de mina (Tabla 2). Más interés tienen los elementos de riesgo, tanto los peligrosos prioritarios, como los preferentes.

Para el Cd, los valores de la media y el percentil 90 son claramente diferentes, siendo el río el que presenta los valores más bajos (0 y 0,01 µg/l, respectivamente) y las aguas de la mina los más elevados (7,5 y 18,5 01 µg/l), oscilando en la cabecera y las fuentes en valores próximos a 0,5 µg/l estos valores son, sin duda muy bajos, pero comparados con la normativa resultan más elevados por el bajo nivel de concentración que se considera para las aguas de muy baja dureza. Así, para el Cd y sus compuestos, sustancia peligrosa prioritaria, los niveles de exigencia se establecen en función de la dureza del agua:  $\leq 0,08$  (Clase de dureza 1); 0,08 µg/l, (Clase 2); 0,09 µg/l (Clase 3); 0,15 µg/l, (Clase 4) y 0,25 µg/l, (Clase 5). Los valores máximos admisibles serían:  $\leq 0,45$  µg/l (Clase 1); 0,45 µg/l (Clase 2); 0,6 µg/l (Clase 3); 0,9 µg/l (Clase 4) y 1,5 (Clase 5). Aplicando estos valores, por supuesto, las de la mina son las que se exceden en mayor medida, tanto de los valores medios como de los máximos admisibles, pero también lo hacen las aguas de fuentes, lo que pone de manifiesto que es la anomalía litológica y la presencia de la mineralización natural la que origina estos incumplimientos de la norma. Si a ello añadimos que los valores de la mina se deben en gran medida a actuaciones realizadas desde antiguo, y que es difícil identificar el grado de responsabilidad de los procesos naturales y de las operaciones mineras parece claro que el umbral de calidad general definido para este elemento no es adecuado para la masa de agua en el entorno minero, aunque sí podría ser exigido aguas abajo, antes de la entrada del agua fluvial en la ría de Noya, como protección para el recurso pequero-marisquero. Sin duda, la posibilidad de tratar las aguas de mina sería un factor decisivo en el logro de este objetivo de calidad, difícil de conseguir en condiciones de no operación minera.

El Hg no se analizó en todas las muestras, por lo que no se presentan datos medios ni percentiles. Las determinaciones realizadas hasta la fecha y las aguas de mayo de 2018 han dado siempre y en todos los tipos de aguas valores inferiores a 0,07 µg/l. Es decir, que el nivel de calidad definido como norma general se cumple y puede ser aplicado.

Para el Pb y sus compuestos el RD que ese valor se refiere a la concentración biodisponible. El valor máximo de medida es de 5 µg/l y en todas las muestras, incluidas las aguas de mina, se encuentra por debajo, por lo que tampoco hay ningún problema en mantener el umbral de calidad general.

Para el Ni se señalan únicamente valores puntuales de 20 µg/l y, al igual que en el caso del Pb, se señala que ese valor corresponde al de la concentración biodisponible. Los valores

encontrados de este elemento en aguas de cabecera, fuentes y ríos son iguales o inferiores a 2-3  $\mu\text{g/l}$  y solo en las aguas de mina se ha encontrado algún dato próximo a 20, por lo que también parece adecuado para este elemento el valor de calidad general.

De los elementos prioritarios los valores límites generales de As, indicados el ANEXO V Normas de calidad ambiental para sustancias preferentes son: As: 50  $\mu\text{g/l}$  en aguas superficiales continentales y 25  $\mu\text{g/l}$  en otras aguas. Los datos de la Tabla 3 confirman que estos umbrales de calidad se cumplen siempre, incluso en las aguas de mina.

Para el Cu, los umbrales se definen en función de la dureza.: 5  $\mu\text{g/l}$  si la Dureza del agua ( $\text{mg/L CaCO}_3$ ) es menor de 10; 22 para aguas de dureza entre 10 y 50  $\text{mg/l CaCO}_3$ ; 40  $\mu\text{g/l}$  si la dureza está entre 50 y 100 y 120  $\mu\text{g/l}$  para aguas de dureza mayor de 100  $\text{mg/l CaCO}_3$ ; 25  $\mu\text{g/l}$  para otras aguas. En el entorno minero de San Finx los valores encontrados son inferiores al umbral de calidad definido como norma general en aguas de cabecera, fuentes y ríos, aunque no siempre en aguas de mina. También en este caso parece lógico mantener el nivel general considerado.

En el caso del Cr VI se plantean 5 $\mu\text{g/l}$  tanto en aguas superficiales continentales como en otras aguas; Si se trata del Cr total solo es aplicable el valor de 50  $\mu\text{g/l}$  para las aguas superficiales continentales. En el entorno de San Finx, todas las aguas, incluidas las de mina tienen valores inferiores a este umbral.

Para el Se la norma general indica una concentración de 1  $\mu\text{g/l}$  para aguas superficiales continentales y 10  $\mu\text{g/l}$  en otras aguas. En cualquier caso, se cumple la normativa respecto al Se tanto en las aguas de cabecera como en las de mina. Resulta paradójico que un elemento que es considerado como un oligoelemento necesario para los animales tenga un umbral de exigencia mayor que el As, un elemento claramente tóxico y cancerígeno.

El nivel de Zn, se establece de nuevo en función de la dureza: valores de 30, 200, 300 y 500  $\mu\text{g/l}$  en aguas superficiales continentales y un valor de 60  $\mu\text{g/l}$  para otras aguas.

En consecuencia, solo el Cd parece que debe tener una modificación al alza de la concentración exigida basada en las características litológicas de la zona. La peligrosidad de este elemento es mucho mayor para el hombre y los organismos acuáticos de agua dulce que para los de agua salada, pero por su posible acumulación en la cadena trófica es especialmente importante limitar la entrada de este elemento. Dado que el interés de protección es lógicamente mayor en la zona marisquera-pesquero de la ría se considera que es antes de la confluencia de las aguas donde se debería cumplir con el límite más estricto ( $< 0,45 \mu\text{g/l}$  de máximo admisible y  $< 0,08 \mu\text{g/l}$  de media anual), lo cual se vería favorecido por la dilución con otros cursos fluviales, pudiendo tener la masa de agua del rego de Rabadeira un valor más acorde con la litología del entorno y con la existencia de una zona mineralizada de distribución muy heterogénea, asociada a los filones de cuarzo de las zonas de fractura que, sin duda, pueden modificar las concentraciones de las aguas que entran en contacto con ellos.

**Tabla 1.-** Promedio, desviación estándar y percentil 90 de los datos de análisis elemental y aniones correspondientes a las muestras de agua de la mina de San Finx.

Muestra	Cálculo	pH	C.E.	Eh	Cl <sup>-</sup>	F <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Si
			μs/cm	mv								
TOTAL	PROMEDIO	5.61	54.85	525.96	7.50	0.06	3.24	0.03	3.53	0.03	0.03	3.76
	DESVIACION ESTANDARD	0.50	18.66	46.14	1.85	0.04	2.71	0.00	2.82	0.00	0.01	1.40
	PERCENTIL 90	5.90	79.50	594.72	10.12	0.08	7.68	0.03	5.62	0.03	0.03	5.61
CABECERAS	PROMEDIO	5.63	54.85	495.41	7.47	0.06	3.21	0.03	3.71	0.03	0.03	3.79
	DESVIACION ESTANDARD	0.50	21.26	35.33	1.97	0.05	3.05	0.00	3.20	0.00	0.01	1.32
	PERCENTIL 90	5.92	81.00	517.53	10.28	0.09	8.54	0.03	6.56	0.03	0.04	5.60
FUENTES	PROMEDIO	5.59	54.59	537.20	8.13	0.03	2.63	0.03	2.37	0.03	0.03	5.09
	DESVIACION ESTANDARD	0.57	10.65	32.94	1.66	0.02	1.10	0.00	1.10	0.00	0.00	2.80
	PERCENTIL 90	5.77	63.00	576.16	9.96	0.05	3.93	0.03	3.55	0.03	0.03	7.38
RIO	PROMEDIO	5.46	55.40	570.20	6.57	0.05	4.55	0.03	4.33	0.03	0.03	2.87
	DESVIACION ESTANDARD	0.16	4.64	42.09	0.43	0.01	1.51	0.00	0.20	0.00	0.00	0.07
	PERCENTIL 90	5.64	59.90	605.25	6.95	0.06	6.05	0.03	4.54	0.03	0.03	2.93
MINA	PROMEDIO	6.27	112.75	507.60	6.53	1.17	23.91	0.03	1.58	0.03	0.04	4.44
	DESVIACION ESTANDARD	0.50	48.04	35.61	0.97	0.88	17.83	0.00	1.30	0.00	0.03	1.36
	PERCENTIL 90	6.41	178.20	538.90	7.31	2.27	48.17	0.03	2.87	0.03	0.03	5.68

2927

**Tabla 2.-** Promedio, desviación estándar y percentil 90 de los datos de elementos complementarios correspondientes a las muestras de agua de la mina de San Finx.

Muestra	Cálculo	Ca	Mg	Na	K	Fe	Al
		mg/L					
TOTAL	PROMEDIO	1.26	1.14	4.78	1.15	0.01	0.04
	DESVIACION ESTANDAR	1.14	0.42	1.56	0.99	0.02	0.05
	PERCENTIL 90	2.20	1.56	6.55	2.02	0.04	0.12
CABECERAS	PROMEDIO	1.26	1.12	4.91	1.27	0.02	0.02
	DESVIACION ESTÁNDAR	1.28	0.45	1.68	1.12	0.02	0.04
	PERCENTIL 90	3.15	1.60	6.93	2.36	0.04	0.05
FUENTES	PROMEDIO	0.97	1.09	4.76	0.80	0.01	0.07
	DESVIACION ESTÁNDAR	0.61	0.35	1.31	0.35	0.01	0.08
	PERCENTIL 90	1.66	1.24	6.10	1.00	0.02	0.19
RIO	PROMEDIO	1.80	1.34	3.84	0.82	0.01	0.07
	DESVIACION ESTÁNDAR	0.21	0.18	0.11	0.14	0.00	0.03
	PERCENTIL 90	2.05	1.51	3.96	0.98	0.01	0.10
MINA	PROMEDIO	6.76	4.73	5.10	1.25	0.02	0.16
	DESVIACION ESTÁNDAR	4.20	2.95	1.27	0.60	0.02	0.30
	PERCENTIL 90	12.57	8.51	5.98	1.75	0.06	0.14

2928

**Tabla 3.-** Promedio, desviación estándar y percentil 90 de los datos de elementos potencialmente tóxicos correspondientes a las muestras de agua de la mina de San Finx.

Muestra	Cálculo	Bi	Cd	Co	Cr	Cu	Mo	Mn	Ni	Pb
		mg/L	µg/L	mg/L						
TOTAL	PROMEDIO	0.005	0.45	0.0011	0.0018	0.0087	0.0020	0.02	0.002	0.005
	DESVIACION ESTANDARD	0.000	0.29	0.0004	0.0004	0.0281	0.0000	0.02	0.001	0.000
	PERCENTIL 90	0.005	0.50	0.0010	0.0020	0.0066	0.0020	0.03	0.002	0.005
CABECERAS	PROMEDIO	0.005	0.50	0.0010	0.0019	0.0018	0.0020	0.01	0.002	0.005
	DESVIACION ESTANDARD	0.000	0.28	0.0000	0.0002	0.0016	0.0000	0.01	0.000	0.000
	PERCENTIL 90	0.005	0.50	0.0010	0.0020	0.0035	0.0020	0.02	0.002	0.005
FUENTES	PROMEDIO	0.005	0.45	0.0010	0.0019	0.0012	0.0020	0.01	0.002	0.005
	DESVIACION ESTANDARD		0.15	0.0000	0.0003	0.0004		0.01	0.000	0.000
	PERCENTIL 90	0.005	0.50	0.0010	0.0020	0.0020	0.0020	0.02	0.002	0.005
RIO	PROMEDIO	0.005	0.00	0.0018	0.0010	0.0010	0.0020	0.05	0.003	0.005
	DESVIACION ESTANDARD	0.000	0.00	0.0010	0.0000	0.0062	0.0000	0.03	0.001	0.000
	PERCENTIL 90	0.005	0.01	0.0030	0.0010	0.0015	0.0020	0.09	0.004	0.005
MINA	PROMEDIO	0.005	7.46	0.0049	0.0016	0.1310	0.0170	0.33	0.016	0.005
	DESVIACION ESTANDARD	0.000	8.51	0.0051	0.0005	0.2475	0.0133	0.34	0.010	0.000
	PERCENTIL 90	0.005	18.51	0.0110	0.0020	0.1460	0.0301	0.86	0.026	0.005

7929

### 2.2.2.- Caracterización de la anomalía litológica en el entorno de la mina de San Finx

La existencia de una anomalía litológica que puede causar incremento de la concentración de algunos metales y no metales de riesgo, de forma temporal o permanente, está clara por la historia de explotación del yacimiento y la multitud de perforaciones reguladas y no reguladas que se han realizado en la zona desde antiguo. Básicamente en el yacimiento hay mineralizaciones de W, Sn y Cu que se encuentran en forma de wolframita, casiterita y calcopirita. Hay, además, pirita y asociada a estos sulfuros y óxidos metálicos pueden aparecer anomalías de concentración de otros metales como Cd, Zn y de no metales como As y Se. La movilización de estos elementos se favorece especialmente en medio ácido, por lo cual las zonas próximas a las fisuras naturales y las paredes de las galerías y zonas de contacto de los filones con la roca con presencia de sulfuros metálicos son las que pueden producir un mayor incremento de concentración que explica los niveles encontrados en las aguas de mina e incluso las anomalías encontradas temporalmente en aguas de cabecera y fuentes del entorno. Así se ha visto en el entorno de San Finx, y de otras minas con sulfuros, que hay un factor del orden de 10 de variación de la concentración que se atribuye al efecto movilizador de las primeras lluvias tras un periodo seco prolongado, arrastrando los sulfatos formados en el período sin lluvia de modo que la concentración no es constante, sino que tiene pulsos asociados a las variaciones pluviométricas. Que hay un efecto litológico en la zona minera ya se ha visto en el apartado anterior, pues mientras en las aguas del río, cabeceras y fuentes el anión de mayor concentración es el ión cloruro, mientras que en las aguas de mina pasa a ser el sulfato incrementando la concentración de aniones movilizados.

Se han tomado muestras de la mina, seleccionando minerales específicos y rocas de diferentes zonas en las que se ha realizado su caracterización elemental y la reacción en agua. (Tablas 4 a 7).

La reacción actual (pH en agua) da valores entre 3,22 y 6,69. Es decir valores desde hiperácidos (pH<3,5) hasta próximos a la neutralidad. Los valores más bajos corresponden siempre a muestras de sulfuros, especialmente si están oxidados. También la casiterita y el mineral todo I origina un pH fuertemente ácido. Reacción próxima a la neutralidad se encuentra en materiales de la voladura, finos y en algunas pizarras. La cinética de oxidación forzada lleva a valores hiperácidos en casi todos los materiales e incluso aparecen valores fuertemente ácidos en pizarras y esquistos, poniendo de manifiesto que en todos los materiales hay sulfuros metálicos oxidables y que la presencia de estos minerales se ubica en la zona, si bien hay zonas de mayor concentración en los filones mineralizados. La cinética de oxidación forzada, con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 15%) permite comprobar el orden de oxidabilidad. Los sulfuros oxidados ya son hiperácidos al inicio de la reacción, le siguen los otros sulfuros, la wolframita, casiterita y el todo uno y el acopio para planta. Pizarras, esquistos y estériles de mina no alcanzan los valores hiperácidos, pero sí los fuertemente ácidos poniendo de manifiesto que también influyen en la anomalía acidificante. Es decir, todos los materiales de interés

que se han beneficiado a lo largo del tiempo contienen sulfuros oxidables capaces de producir valores de acidez que incrementan la solubilidad y movilidad de los elementos de riesgos y los materiales de la caja del yacimiento, esquistos y pizarras, también contienen sulfuros metálicos, demostrando que la anomalía litológica no se restringe a los filones sino que, como es lógico, toda la zona presenta, en mayor o menor medida, el efecto de los procesos hidrotermales que dieron origen al yacimiento. Sólo los oxihidróxidos de Fe no presentan acidificación potencial.

Los datos de composición elemental ponen de manifiesto que hay grandes diferencias en el contenido de S pirítico, con valores que van desde 0,1 a superiores al 20%, pero hay que tener en cuenta que valores del orden de 0,1%, dependiendo de la capacidad de neutralización de ácidos de los minerales acompañantes, pueden producir valores de pH inferiores a 3,0 que faciliten la lixiviación de los elementos de riesgo. Para estos destacan las siguientes relaciones: Hay una clara asociación a los sulfuros de minerales de P, probablemente apatitos de origen hidrotermal. Los niveles de Hg son insignificantes, pero hay fuertes anomalías de concentración de otros elementos. Dejando aparte las del Fe, asociado a los sulfuros y a los oxihidróxidos, hay importantes anomalías de concentración de As, asociado a los sulfuros y, en menor medida a la casiterita, llegando en el caso de los sulfuros a valores entre 1 y 3% que confirman la existencia de arsenopirita en la mineralización; Cd, asociado a los sulfuros, con valores de 500 a 1300 ppm y, en menor medida al todo 1 y al acopio de planta; Cu asociado a los sulfuros con concentraciones superiores al 2% en los concentrados; Mn esencialmente ligado a la wolframita y Zn con concentraciones de hasta 2,6% en algunos concentrados de sulfuros.

Para poder estimar la influencia de la presencia de estos minerales se ha realizado un estudio de su disolución de equilibrio.

Tabla 4.- Resultados de la reacción actual, potencial y de oxidación forzada de materiales de la mina (muestras de mayo 2018).

18-042		pH		pH H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 15%					
Fecha:02/05/18	MUESTRA	H <sub>2</sub> O	KCl	2'	30'	60'	120'	240'	360'
Cod. Lab:									
18-0266	S1 Wolframita	4.05	3.95	5.13	3.08	2.51	2.06	2.53	2.60
18-0267	S2 Estaño	3.98	3.82	5.04	2.11	2.15	2.11	2.21	2.57
18-0268	S3 Finos Balsa previa	6.32	6.07	5.49	5.00	4.77	4.52	4.17	3.90
18-0269	S4-1 Esquisto marrón	4.89	4.00	5.14	4.95	4.82	4.67	4.36	4.03
18-0270	S4-2 pizarra	6.69	5.84	5.51	5.20	4.94	4.70	4.38	4.08
18-0271	S5 Balsa escorrentía montaña	6.04	5.29	5.01	3.94	3.54	3.21	3.15	2.66
18-0272	S6 Pizarra alterada fuera	4.61	3.89	4.98	3.95	3.31	3.01	2.74	2.46
18-0273	S7 galería antigua cuarta planta	5.93	5.20	5.24	4.75	4.53	4.30	4.03	3.84
18-0274	S8-1 Voladura fina	6.47	6.06	5.16	4.01	3.55	3.35	3.01	2.77
18-0275	S8-2 Voladura gruesa	6.65	6.20	5.16	4.42	4.01	3.56	3.15	3.08
18-0276	S9 Sulfuros	3.34	3.20	3.03	2.65	2.38	2.21	2.21	2.30
18-0277	S10 Sulfuros	5.95	5.85	4.27	3.85	3.15	2.94	2.94	2.71
18-0278	S11 Sulfuros antiguos	3.22	3.09	3.31	1.93	2.12	2.15	2.21	2.11
18-0279	S12 finos proceso	6.14	5.38	4.97	4.04	3.16	2.94	2.94	2.81
18-0280	S13 acopio para planta	5.27	4.99	4.66	3.05	2.84	2.11	2.51	2.50
18-0281	S14 Todo 1 molido	4.01	3.95	4.27	3.38	3.81	3.44	3.30	3.24
18-0282	S15 Lodo óxidos de hierro galería	5.93	5.65	5.01	5.55	5.46	5.75	5.56	5.87

Rojo: Valores hiperácidos (<pH <3,5); amarillo: Valores fuertemente ácidos (pH: 3,5-4,5)

2932

Tabla 5.- Análisis elemental

Cod. Lab:	MUESTRA	ANÁLISIS ELEMENTAL				
		C	N	S	P TOTAL	Hg
		%			mg/Kg	
18-0266	S1 Wolframita	0.22	0.02	0.42	59	0.007
18-0267	S2 Estaño	0.19	0.02	1.06	670	0.010
18-0268	S3 Finos Balsa previa	0.28	0.03	0.11	627	0.015
18-0269	S4-1 Esquisto marrón	0.24	0.06	0.02	650	0.101
18-0270	S4-2 pizarra	0.93	0.08	0.08	1010	0.006
18-0271	S5 Balsa escorrentía montaña	1.18	0.10	0.28	946	0.010
18-0272	S6 Pizarra alterada fuera	0.22	0.03	0.10	570	0.131
18-0273	S7 galería antigua cuarta planta	0.45	0.04	0.12	1211	0.129
18-0274	S8-1 Voladura fina	0.21	0.00	0.21	853	0.022
18-0275	S8-2 Voladura gruesa	0.21	0.04	0.89	322	0.019
18-0276	S9 Sulfuros	0.49	0.02	20.36	18839	0.107
18-0277	S10 Sulfuros	0.20	0.01	13.28	14432	0.132
18-0278	S11 Sulfuros antiguos	0.75	0.01	11.66	17539	0.046
18-0279	S12 finos proceso	0.45	0.05	0.40	831	0.013
18-0280	S13 acopio para planta	0.28	0.03	0.34	1349	0.008
18-0281	S14 Todo 1 molido	0.26	0.02	1.17	1447	0.030
18-0282	S15 Lodo óxidos de hierro galería	1.01	0.07	0.24	1554	0.009

2939

Tabla 6.- Contenido de los elementos complementarios

Cod. Lab:	MUESTRA	ELEMENTOS COMPLEMENTARIOS A. Total					
		Ca	Mg	Na	K	Fe	Al
		mg/Kg					
18-0266	S1 Wolframita	917.9	167.7	89.7	108.5	40190	198.7
18-0267	S2 Estaño	656.4	99.6	76.1	144.1	9863	211.8
18-0268	S3 Finos Balsa previa	1168	3952	132.8	3212	27170	8657
18-0269	S4-1 Esquistos marrón	137.9	725.4	135.6	2241	41230	52280
18-0270	S4-2 pizarra	4668	8001	162.6	4372	37510	19200
18-0271	S5 Balsa escorrentía montaña	1797	5904	148.8	6226	36890	15070
18-0272	S6 Pizarra alterada fuera	488	6426	116.9	2469	45130	17710
18-0273	S7 galería antigua cuarta planta	3427	15730	216.6	7716	56920	24290
18-0274	S8-1 Voladura fina	2122	3673	135	5556	31050	9677
18-0275	S8-2 Voladura gruesa	1681	960.2	231.6	2039	11586	6012
18-0276	S9 Sulfuros	13174	2002	109.6	943.2	227000	2928
18-0277	S10 Sulfuros	20400	3201	288.7	1760	166460	4733
18-0278	S11 Sulfuros antiguos	24700	4812	123.1	1270	162500	6182
18-0279	S12 finos proceso	1763	5856	143.2	7659	51960	18390
18-0280	S13 acopio para planta	2283	4504	123.9	4498	37350	8839
18-0281	S14 Todo 1 molido	1791	3363	118.2	4147	31200	6991
18-0282	S15 Lodo oxidos de hierro galería	593.6	755.1	108	944.7	397200	14222

2934

Tabla 7.- Contenido de los elementos de riesgo.

Cod. Lab:	MUESTRA	ELEMENTOS POTENCIALMENTE TOXICOS A. Total								
		As	Cd	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn
		mg/Kg								
18-0266	S1 Wolframita	33	8.1	2.5	35.1	1033	59360	17.9	23.7	266.6
18-0267	S2 Estaño	1402	55	20.3	1.8	634	400.9	17.5	87.6	1006
18-0268	S3 Finos Balsa previa	50	5.1	8.5	14	404.2	380.5	16.6	11.1	262.9
18-0269	S4-1 Esquisto marrón	49.	0.4	1.4	27.5	317	43	11.6	0.5	47.3
18-0270	S4-2 pizarra	14.	0.05	15.8	17.3	46	399.4	24.3	2.8	93.8
18-0271	S5 Balsa escorrentía montaña	180	8.2	11.9	19.3	405.3	497.3	22.4	14.9	280.3
18-0272	S6 Pizarra alterada fuera	6.2	0.05	9.6	23.1	9.7	311	28.4	1.4	56.5
18-0273	S7 galería antigua cuarta planta	73.3	8.7	11.9	37.3	1012	974.7	33	15.7	379.5
18-0274	S8-1 Voladura fina	213	14.7	15.6	19.7	814.8	394	20.6	4.9	510.3
18-0275	S8-2 Voladura gruesa	46.2	120	3.2	25.8	47.48	238	16.4	12	6340
18-0276	S9 Sulfuros	33120	1292	182.8	15.1	63200	1736	179.3	829.6	26140
18-0277	S10 Sulfuros	19122	556	215.7	99.2	20920	3032	225.2	806.1	11176
18-0278	S11 Sulfuros antiguos	12972	535	131.5	14.5	20020	1761	145.6	568	12984
18-0279	S12 finos proceso	104	8.6	12.1	22	614.6	774.8	26.4	35.7	351.3
18-0280	S13 acopio para planta	857	317	9.2	32	1232	679.4	21	23.2	435.6
18-0281	S14 Todo I molido	2152	116	18.9	12.1	1800	755.3	21.9	776.3	3498
18-0282	S15 Lodo óxidos de hierro galería	1774	64.6	2.5	2.2	6948	71.2	4.1	137.4	1079

2935

### 2.2. 3.- Disoluciones de equilibrio de los diferentes materiales geológicos

El análisis de la disolución de equilibrio, tras siete días en contacto, con una relación material-agua 1:20 que es la establecida para los factores de dilución propios de la zona. Los datos permiten confirmar la influencia de la litología en la concentración de los diferentes elementos en las aguas y, en su caso, determinar cuáles son los minerales que inducen un mayor incremento de la concentración de elementos de riesgo. Se han tomado muestras sólidas de diferentes materiales mineros, generado las correspondientes disoluciones de equilibrio y analizados encontrándose los resultados en las Tablas 8 a 11. Asimismo, se realizaron determinaciones de las concentraciones de elementos de riesgo en la disolución de oxidación forzada, para disponer de los valores máximos de concentración que podrían darse en esas condiciones.

En la disolución de equilibrio los valores de pH oscilan entre 3,6 y 6,5, siendo los valores más bajos los correspondientes a sulfuros con evidencias de oxidación. La conductividad eléctrica oscila de baja a moderada en los sulfuros y los aniones dominantes en casi todas las muestras son los sulfatos siendo la única muestra en que esto no ocurre la de equilibrio con una pizarra. Los sulfatos son particularmente elevados en las disoluciones de equilibrio con los sulfuros (152-279 ppm), lo que indica que siempre tienen un cierto grado de oxidación. Le siguen la muestra de "todo uno" molido (55,88 ppm) y valores más bajos se encuentran en la wolframita y en la casiterita. El ión fluoruro también presenta anomalías relativamente importantes asociadas a los fluoruros

De los elementos de riesgo destacan las siguientes asociaciones:

As: Se encuentran concentraciones muy elevadas en algunos sulfuros superando la concentración de 1 ppm disuelta, lo que significa un incremento de más de 100 veces el valor límite de 10 ppb. En la disolución de equilibrio de la casiterita aparecen concentraciones del orden de 100 ppb y valores superiores a los 10 ppb se encuentran en las muestras "Todo uno", wolframita, balsa de escorrentía y acopio en planta.

Cd: Se encuentra asociado fundamentalmente a las muestras de sulfuros, donde hay valores superiores a las 100 ppb y en el "todo uno", pero en todas las muestras de la mina excepto en la de pizarra la concentración de equilibrio es claramente superior a los valores máximos admisibles en los umbrales de calidad. Esto significa que cualquier agua que entre en contacto con los materiales de la mina, incluyendo los esquistos y las pizarras, superará los máximos admisibles para este elemento, por la propia naturaleza litológica de los materiales. La anomalía está claramente relacionada con los sulfuros, pero estos se encuentran no solo concentrados en los filones mineralizados, sino también diseminados por el resto de los materiales del entorno mineralizado, constituyendo una clara anomalía litológica que impide obtener en la mina aguas naturales que cumplan ya no los valores medios sino los máximos admisibles del RD 2015.

Los valores de Cd de la disolución de oxidación forzada son claramente superiores a los de la disolución de equilibrio, con factores de amplificación en torno a 10, lo que pone de manifiesto que todas las zonas fisuradas, a través de las cuales circula el aire, incrementan todavía más la lixiviación y movilización de este elemento, pudiendo registrarse, por tanto, valores anómalos de concentración con relativa facilidad.

Cu: Se encuentran valores muy elevados en la disolución de equilibrio de los sulfuros y en el todo uno molido. Valores superiores a los umbrales de calidad generales también se superan en la wolframita y en la casiterita.

Mn: Se encuentran concentraciones muy elevadas de Mn en los sulfuros y, en menor medida en la wolframita.

Zn: Las principales anomalías de concentración están asociadas a los sulfuros.

Tabla 8.- Datos generales y concentración de aniones de la disolución de equilibrio

DISOLUCIÓN EN EQUILIBRIO 1:20												
Cod. Lab:	MUESTRA	pH	C.E.	Eh	Cl <sup>-</sup>	F <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Si
			μs/cm	mv								
18-0266	S1 Wolframita	4.6	41.5	443	1.39	0.16	13.27	0.03	0.03	0.15	0.11	0.058
18-0267	S2 Estaño	4.29	33.1	456	1.16	0.26	10.11	0.03	0.03	0.13	0.03	0.047
18-0268	S3 Finos Balsa previa	6.46	19.87	396	1.46	0.60	1.98	0.03	0.03	0.15	0.03	1.024
18-0269	S4-1 Esquisto marrón	5.13	15.4	444	1.70	0.03	2.57	0.03	0.03	0.15	0.03	0.197
18-0270	S4-2 pizarra	6.37	26.8	409	1.74	1.53	1.33	0.03	0.03	0.25	0.07	0.645
18-0271	S5 Balsa escorrentía montaña	5.98	23.9	435	1.51	1.15	3.77	0.03	0.03	0.14	0.03	1.623
18-0272	S6 Pizarra alterada fuera	4.98	11.93	452	1.50	0.04	3.06	0.03	0.03	0.15	0.03	0.518
18-0273	S7 galería antigua cuarta planta	5.84	34.4	461	1.63	2.70	5.12	0.03	0.03	0.21	0.03	2.517
18-0274	S8-1 Voladura fina	6.1	18.36	450	1.32	1.82	1.91	0.03	0.03	0.17	0.03	0.665
18-0275	S8-2 Voladura gruesa	6.08	21	450	1.21	1.85	2.47	0.03	0.03	0.15	0.03	0.825
18-0276	S9 Sulfuros	4.01	453	507	1.46	6.73	279	0.03	0.03	0.37	0.06	0.411
18-0277	S10 Sulfuros	5.91	331	468	5.98	0.11	152	3.54	0.03	0.19	0.03	1.232
18-0278	S11 Sulfuros antiguos	3.64	421	518	0.71	6.57	219	0.03	0.03	0.11	0.03	0.395
18-0279	S12 finos proceso	5.95	22.7	410	1.22	0.95	5.54	0.03	0.03	0.19	0.03	1.281
18-0280	S13 acopio para planta	5.47	23.4	435	0.79	1.33	6.42	0.03	0.03	0.11	0.03	0.811
18-0281	S14 Todo 1 molido	4.51	134.2	486	0.92	1.34	55.88	0.03	0.03	0.35	0.21	0.569
18-0282	S15 Lodo óxidos de hierro galería											

2938

Tabla 9.- Concentraciones de los elementos complementarios en la disolución de equilibrio

Cod. Lab:	MUESTRA	ELEMENTOS COMPLEMENTARIOS D. Equilibrio					
		Ca	Mg	Na	K	Fe	Al
		mg/L					
18-0266	S1 Wolframita	0.912	0.338	1.803	2.623	1.023	0.097
18-0267	S2 Estaño	0.847	0.221	1.136	0.622	0.742	0.123
18-0268	S3 Finos Balsa previa	2.256	0.299	0.518	0.657	0.005	0.005
18-0269	S4-1 Esquisto marrón	0.282	0.25	0.481	1.073	0.124	0.23
18-0270	S4-2 pizarra	3.561	0.307	0.509	0.942	0.012	0.005
18-0271	S5 Balsa escorrentía montaña	2.48	0.426	0.608	1.186	0.038	0.062
18-0272	S6 Pizarra alterada fuera	0.217	0.277	0.407	0.82	0.017	0.019
18-0273	S7 galería antigua cuarta planta	2.713	1.138	0.871	0.856	0.025	0.105
18-0274	S8-1 Voladura fina	1.704	0.259	0.431	0.962	0.004	0.016
18-0275	S8-2 Voladura gruesa	1.795	0.202	0.464	1.391	0.005	0.023
18-0276	S9 Sulfuros	49.82	8.216	0.469	0.802	9.828	9.09
18-0277	S10 Sulfuros	40.75	9.322	8.575	8.415	0.02	0.009
18-0278	S11 Sulfuros antiguos	18.13	12.58	0.352	0.499	32.16	9.884
18-0279	S12 finos proceso	2.064	0.458	0.493	1.051	0.034	0.008
18-0280	S13 acopio para planta	2.266	0.336	0.388	0.869	0.004	0.21
18-0281	S14 Todo 1 molido	8.904	3.985	0.712	1.246	1.071	1.786
18-0282	S15 Lodo óxidos de hierro galería						

2939

Tabla 10.- Concentraciones de los elementos de riesgo en la disolución de equilibrio

Cod. Lab:	MUESTRA	ELEMENTOS TÓXICOS O POTENCIALMENTE TÓXICOS. D Equilibrio								
		As	Cd	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn
		µg/L		mg/L						
18-0266	S1 Wolframita	23.98	2.83	0.011	0.002	0.047	1.434	0.013	0.005	0.163
18-0267	S2 Estaño	107.9	8.07	0.015	0.002	0.107	0.615	0.021	0.011	0.195
18-0268	S3 Finos Balsa previa	2.31	0.45	0.001	0.002	0.002	0.065	0.002	0.005	0.001
18-0269	S4-1 Esquisto marrón	2.18	0.54	0.001	0.002	0.043	0.021	0.002	0.005	0.054
18-0270	S4-2 pizarra	4.66	<0,25	0.001	0.002	0.003	0.02	0.002	0.005	0.002
18-0271	S5 Balsa esorrentía montaña	14.70	3.23	0.004	0.002	0.004	0.144	0.009	0.005	0.037
18-0272	S6 Pizarra alterada fuera	2.46	0.63	0.005	0.002	0.003	0.014	0.008	0.007	0.097
18-0273	S7 galería antigua cuarta planta	6.55	7.35	0.002	0.002	0.011	0.078	0.006	0.005	0.219
18-0274	S8-1 Voladura fina	6.62	1.23	0.002	0.002	0.001	0.058	0.005	0.005	0.075
18-0275	S8-2 Voladura gruesa	5.14	1.74	0.001	0.002	0.001	0.052	0.004	0.005	0.05
18-0276	S9 Sulfuros	1132	184.3	1.124	0.007	11.84	5.168	1.02	0.255	5.304
18-0277	S10 Sulfuros	315.8	7.56	0.029	0.002	0.092	0.231	0.052	0.006	0.281
18-0278	S11 Sulfuros antiguos	1089	128.3	1.272	0.004	1.434	7.003	1.371	1.017	5.025
18-0279	S12 finos proceso	8.62	2.96	0.005	0.002	0.007	0.061	0.008	0.005	0.165
18-0280	S13 acopio para planta	11.84	7.79	0.008	0.002	0.057	0.164	0.015	0.005	0.387
18-0281	S14 Todo 1 molido	22.01	53.87	0.169	0.002	0.924	1.942	0.23	0.023	2.949
18-0282	S15 Lodo óxidos de hierro galería									

2940

Tabla 11.- Concentraciones de elementos de riesgo en las disoluciones de oxidación forzada.

Cod. Lab:	MUESTRA	ELEMENTOS LIXIVIABLES EN pH OXIDACION										
		As	Al	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
		mg/L										
18-0266	S1 Wolframita	0.01	0.935	0.15	0.072	0.03	13.97	38.88	1.371	0.18	0.144	6.153
18-0267	S2 Estaño	0.412	1.16	0.251	0.159	0.019	11.54	112	0.715	0.376	0.374	9.065
18-0268	S3 Finos Balsa previa	0.049	1.663	0.085	0.05	0.015	3.585	1.303	1.305	0.071	0.006	4.059
18-0269	S4-1 Esquisto marrón	0.055	1.688	0.003	0.038	0.011	0.393	3.402	0.557	0.027	0.003	0.397
18-0270	S4-2 pizarra	0.053	1.673	0.003	0.037	0.011	0.382	3.379	0.549	0.026	0.007	0.387
18-0271	S5 Balsa esorrentía montaña	0.048	13.47	0.147	0.105	0.027	11.22	26.94	1.031	0.205	0.155	6.416
18-0272	S6 Pizarra alterada fuera	0.01	2.333	0.004	0.078	0.009	0.307	8.432	0.085	0.117	0.101	0.937
18-0273	S7 galería antigua cuarta planta	0.092	3.075	0.097	0.02	0.027	7.306	0.713	0.359	0.044	0.002	3.274
18-0274	S8-1 Voladura fina	0.02	2.655	0.247	0.046	0.013	30.08	5.059	0.218	0.144	0.049	11.92
18-0275	S8-2 Voladura gruesa	0.024	1.85	2.524	0.032	0.016	38.4	4.602	0.542	0.068	0.057	136.7
18-0276	S9 Sulfuros	0.515	10.5	1.225	1.172	0.072	217.6	112.24	5.325	1.452	1.452	60.08
18-0277	S10 Sulfuros	0.853	4.376	1.291	0.724	0.087	141.78	143.76	3.034	1.559	4.408	30.5
18-0278	S11 Sulfuros antiguos	0.752	12.62	0.684	1.8	0.033	37.03	112.8	8.576	2.25	2.488	15.25
18-0279	S12 finos proceso	0.021	9.057	0.346	0.193	0.036	31.33	39.78	1.137	0.495	0.687	17.39
18-0280	S13 acopio para planta	0.023	3.971	0.366	0.114	0.029	29.64	39.24	0.782	0.27	0.454	18.24
18-0281	S14 Todo 1 molido	0.026	3.198	0.276	0.198	0.011	10.93	41.03	1.918	0.323	0.11	9.488
18-0282	S15 Lodo óxidos de hierro galería	0.005	0.095	0.011	0.007	0.001	0.110	0.005	0.410	0.011	0.005	0.361

2941

### 2.2.3.- Modelización termodinámica. Elementos y especies biodisponibles.

Para realizar la modelización termodinámica se han considerado exclusivamente los datos analíticos de las muestras de mayo del 2018. En ellas, mediante el programa Phreeqc se han obtenido las actividades de las diferentes especies, los índices de saturación mineral y la especie o especies que controlan la composición de la disolución.

Para las aguas de mina, la fuerza iónica oscila entre  $10^{-3}$  y  $10^{-4}$ , cloruro y sodio son las especies dominantes de mayor actividad y de los elementos de riesgo sólo  $Zn^{+2}$ ,  $Cu^{+}$  y  $Ni^{+2}$  tienen actividades de un cierto riesgo ambiental, siendo el  $Zn^{+2}$  la de mayor actividad y biodisponibilidad pero dado que su toxicidad es baja el riesgo para los organismos es moderado.  $Cu^{+}$  y  $Ni^{+2}$  siempre tienen actividades del orden de  $10^{-7}$  y los restantes elementos tienen actividades inferiores o del orden de  $10^{-8}$ , por lo que no presentan riesgos significativos. Solo en la muestra A-6, correspondiente al agua en equilibrio con el material de un filón mineralizado presenta  $Cd^{+2}$  con una actividad superior a  $10^{-8}$ . Obviamente el agua que escurre por un filón mineralizado va a tener un nivel de Cd biodisponible moderadamente elevado.

Para las aguas de cabecera de las cuencas, la fuerza iónica es del orden de  $10^{-4}$ , es decir menos enriquecidas en iones que las aguas de mina. Los iones dominantes son los mismos, con actividades en torno a  $10^{-4}$ , mientras que de los metales sólo el  $Zn^{+2}$  en tres muestras tiene una actividad mayor de  $10^{-7}$ , lo que implica que los riesgos de biodisponibilidad son prácticamente nulos. Para las aguas de fuentes la fuerza iónica y las especies dominantes son similares a las cabeceras, pero todavía disminuye más el riesgo de presencia de especies de riesgo con elevada actividad y así solo en una muestra se detectó la presencia de una especie de  $Zn^{+2}$  con actividad superior a  $10^{-8}$ .

En síntesis los datos de modelización termodinámica confirman que en las aguas de cabecera y fuente no hay riesgo significativo y sólo en las aguas de mina pueden encontrarse especies con actividades superiores a  $10^{-8}$ , lo que reduce significativamente el riesgo y hace que pueden considerarse las concentraciones medidas actualmente como los niveles de referencia naturales para esta zona mineralizada a través de los filones cuarcíticos.

Tabla 12.- Modelización termodinámica. Fuerza iónica, especies dominantes y actividad de elementos de riesgo significativa. Aguas.

Aguas	F. iónica	Especies dominantes	Especies de riesgo con actividad > 10 <sup>-8</sup>
Aguas de mina			
A-1	9,6.10 <sup>-4</sup>	Na <sup>+</sup> : 2,2.10 <sup>-4</sup> ; Cl <sup>-</sup> 1,5.10 <sup>-4</sup>	Zn <sup>+2</sup> : 4,2.10 <sup>-6</sup> ; Cu <sup>+</sup> : 8.10 <sup>-7</sup> ; Ni <sup>+2</sup> : 1,3.10 <sup>-7</sup>
A-2	1,3.10 <sup>-3</sup>	Cl <sup>-</sup> : 5.10 <sup>-4</sup> ; Na <sup>+</sup> : 1,6.10 <sup>-4</sup> ;	Zn <sup>+2</sup> : 4,7.10 <sup>-6</sup> ; Cu <sup>+</sup> : 3,1.10 <sup>-7</sup> ; Ni <sup>+2</sup> : 2,2.10 <sup>-7</sup>
A-3	3,9.10 <sup>-4</sup>	Na <sup>+</sup> : 1,8.10 <sup>-4</sup> ; H4SiO4: 9,8.10 <sup>-5</sup>	Cu <sup>+</sup> : 9,5.10 <sup>-7</sup> ;
A-4	3,1.10 <sup>-4</sup>	Cl <sup>-</sup> : 1,3.10 <sup>-3</sup> ; Na <sup>+</sup> : 4.10 <sup>-4</sup>	Zn <sup>+2</sup> : 2,4.10 <sup>-6</sup> ; Cu <sup>+</sup> : 2,1.10 <sup>-7</sup> ; Ni <sup>+2</sup> : 1,1.10 <sup>-7</sup>
A-5	1,7.10 <sup>-3</sup>	Cl <sup>-</sup> : 1,7.10 <sup>-3</sup> ; Na <sup>+</sup> : 2.10 <sup>-4</sup>	Zn <sup>+2</sup> : 6,7.10 <sup>-6</sup> ; Cu <sup>+</sup> : 7,6.10 <sup>-7</sup> ; Ni <sup>+2</sup> : 1,9.10 <sup>-7</sup>
A-6	2,2.10 <sup>-3</sup>	Cl <sup>-</sup> : 9,3.10 <sup>-4</sup> ; Na <sup>+</sup> : 2,3.10 <sup>-4</sup>	Zn <sup>+2</sup> : 6,7.10 <sup>-6</sup> ; Cu <sup>+</sup> : 7,6.10 <sup>-7</sup> ; Ni <sup>+2</sup> : 1,9.10 <sup>-7</sup> ; Cd <sup>+2</sup> : 1,6.10 <sup>-7</sup>
Aguas de cabecera			
CFX1	2,9.10 <sup>-4</sup>	Na <sup>+</sup> : 1,6.10 <sup>-4</sup> ; Cl <sup>-</sup> 8.10 <sup>-5</sup>	Zn <sup>+2</sup> : 6,7.10 <sup>-6</sup>
CFX2	3.10 <sup>-4</sup>	Na <sup>+</sup> : 1,6.10 <sup>-4</sup> ; Cl <sup>-</sup> : 8,3.10 <sup>-5</sup>	
CFX3	3,3.10 <sup>-4</sup>	Na <sup>+</sup> : 1,5.10 <sup>-4</sup> ; Cl <sup>-</sup> : 5,8.10 <sup>-5</sup>	Zn <sup>+2</sup> : 1,4.10 <sup>-7</sup>
CFX4	4,6.10 <sup>-4</sup>	Cl <sup>-</sup> : 2,2.10 <sup>-4</sup> ; Na <sup>+</sup> : 2,1.10 <sup>-4</sup>	
CFX5	3,4.10 <sup>-4</sup>	Cl <sup>-</sup> : 2.10 <sup>-4</sup> ; Na <sup>+</sup> : 1,8.10 <sup>-4</sup>	
CFX6	5.10 <sup>-4</sup>	Cl <sup>-</sup> : 3,1.10 <sup>-4</sup> ; Na <sup>+</sup> : 2.10 <sup>-4</sup>	Zn <sup>+2</sup> : 1,3.10 <sup>-7</sup>
CFX7	3,6.10 <sup>-4</sup>	Cl <sup>-</sup> : 2,2.10 <sup>-4</sup> ; Na <sup>+</sup> : 1,8.10 <sup>-4</sup>	
CFX8	5,4.10 <sup>-4</sup>	Cl <sup>-</sup> : 2,3.10 <sup>-5</sup> ; Na <sup>+</sup> : 2,1.10 <sup>-4</sup>	
CFX9	5,5.10 <sup>-4</sup>	Cl <sup>-</sup> : 2,8.10 <sup>-4</sup> ; Na <sup>+</sup> : 2,3.10 <sup>-4</sup>	
Aguas de fuentes			
FFX1	5,6.10 <sup>-4</sup>	Cl <sup>-</sup> : 2,5.10 <sup>-4</sup> ; Na <sup>+</sup> : 1,9.10 <sup>-4</sup>	
FFX2	4,1.10 <sup>-4</sup>	Cl <sup>-</sup> : 1,9.10 <sup>-4</sup> ; Na <sup>+</sup> : 1,7.10 <sup>-4</sup>	
FFX3	4,2.10 <sup>-4</sup>	Cl <sup>-</sup> : 2.10 <sup>-4</sup> ; Na <sup>+</sup> : 1,7.10 <sup>-4</sup>	
FFX4	4,9.10 <sup>-4</sup>	Cl <sup>-</sup> : 2,4.10 <sup>-4</sup> ; Na <sup>+</sup> : 2,1.10 <sup>-4</sup>	
FFX5	4,4.10 <sup>-4</sup>	Cl <sup>-</sup> : 2,3.10 <sup>-4</sup> ; Na <sup>+</sup> : 2,1.10 <sup>-4</sup>	
FFX6	4,4. 10 <sup>-4</sup>	Cl <sup>-</sup> : 2,5.10 <sup>-4</sup> ; Na <sup>+</sup> : 2,2.10 <sup>-4</sup>	Zn <sup>+2</sup> : 1,3.10 <sup>-7</sup>
FFX7	5,8.10 <sup>-4</sup>	Cl <sup>-</sup> : 2,9.10 <sup>-4</sup> ; Na <sup>+</sup> : 2,6.10 <sup>-4</sup>	
FFX8	3,7.10 <sup>-4</sup>	Cl <sup>-</sup> : 2,2.10 <sup>-5</sup> ; Na <sup>+</sup> : 1,7.10 <sup>-4</sup>	

Las especies termodinámicamente estables y control se presentan en la Tabla 13. En su mayor parte la especie de mayor estabilidad termodinámica (mayor índice de saturación mineral) oscila entre la caolinita y la diaspora como corresponde a aguas bien a moderadamente drenadas en sistemas de alteración ácido a neutro. Como especies metaestables suelen encontrarse Gibbsita, Boehmita, Halloysita, y Hematita, apareciendo la cuprita como fase estable o metaestable en las aguas de mina., lo que confirma la estabilidad de mineralizaciones de cobre y la posibilidad de que este

elemento esté biodisponible y movilizable en las aguas de mina. Las especies control son fundamentalmente cuarzo o sus polimorfos menos cristalinos (calcedonia) y, en alguna muestra, Boehmita.

Tabla 13.- Especies estables, metaestables y control de la disolución.

Aguas	Fase estable Indice saturación		
Aguas de mina			
A-1	K: 3,2	D, H, Gb, Cuprita	Q
A-2	K: 2,8	D, H, Go, Cuprita	Q
A-3	K: 3,2	D, H, Go, Cuprita	Q
A-4	H: 5,3	K, Gb, Go, CupritaA	Calcedonia
A-5	D: 2,1	K, Cuprita	Q
A-6	K: 2,4	Cuprita, Gb, Q,	B
A-7	D: 0,8	K, Cuprita, H, Q	Calcedonia
Aguas de cabecera			
CFX1	D: 1,2	K	Q
CFX2	D: 2,1	Gb, K, B, Hal,	Q
CFX3	-	-	Q
CFX4	K: 3	D, Gb, H, B	Q
CFX5	K: 3,1	D, Gb, H, B	Q
CFX6	D: 1,3	K	Q
CFX7	K: 1,8	-	Q
CFX8	Q: 0,3	-	Q
CFx9	K: 3,5	D, Gb, H, B	Q
Aguas de fuentes			
FFX1	K: 2,3	D, Gb, H, B, Alunita	Q
FFX2	K: 3,0	D, Gb, H, B	Q
FFX3	K: 2,2	D, Gb, H, B	Q
FFX4	K: 3,5	D, Gb, H, B	Q
FFX5	D: 1,1	K	Q
FFX6	D: 1,3	K	Q
FFX7	K: 1,3	D	Q
FFX8	K: 2,3	D, Gb, B, H	Q

K: Caolinita; D: Diaspora; Gb: Gibbsita, Do: Goethita, H: Hematita, B: Boehmita, Hal: Halloisita, Q: Cuarzo.

Los diagramas Eh-pH permiten determinar hacia donde están evolucionando las aguas y las especies de los diferentes elementos. Se trata de condiciones oxidantes, ácidas a débilmente ácidas. propias de ambientes biogeoquímicos con alteración y edafogénesis de suelos y saprolitas ácidas. (fig. 1 y 2).

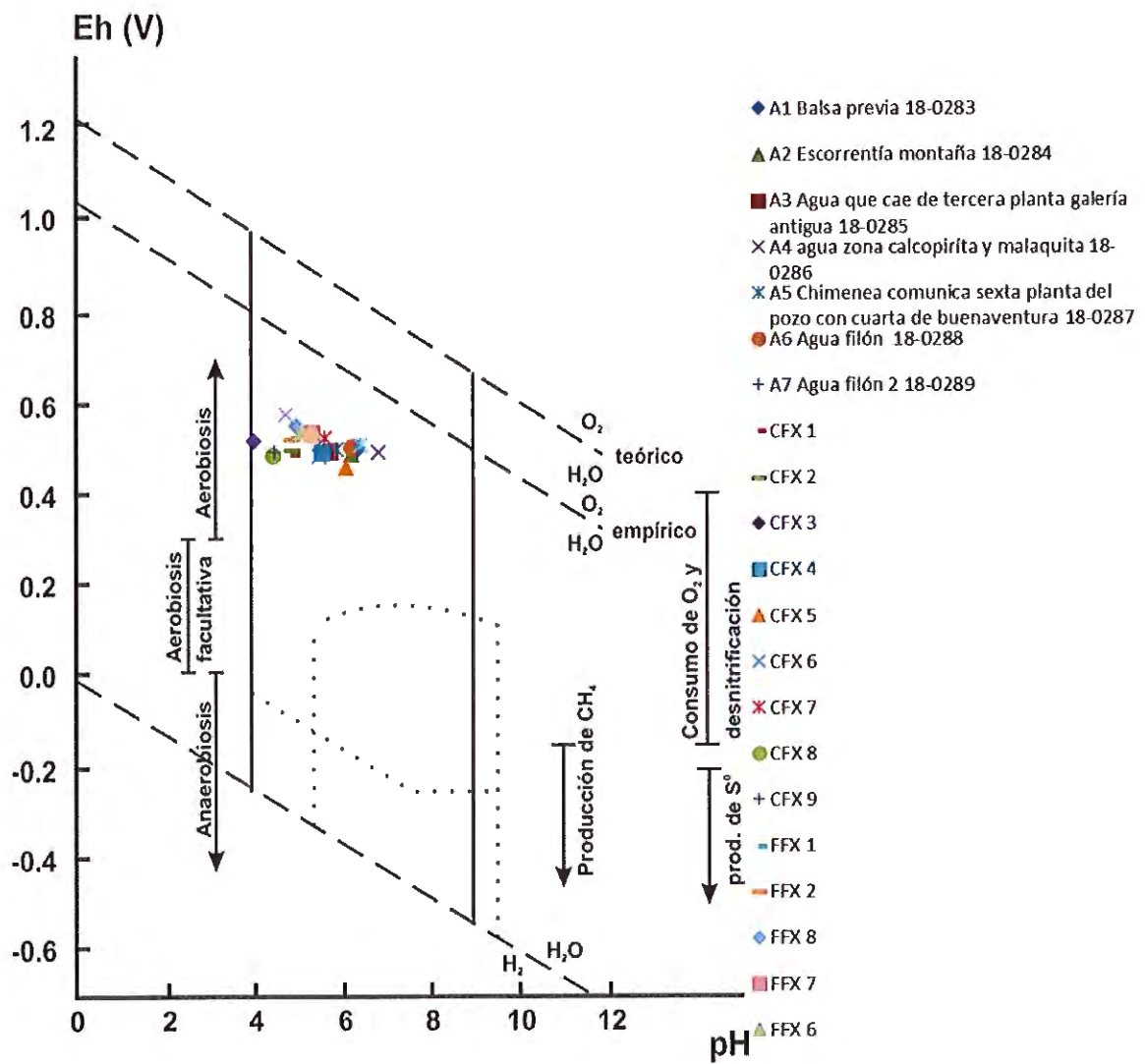


Fig. 1.- Dominio de condiciones óxicas.

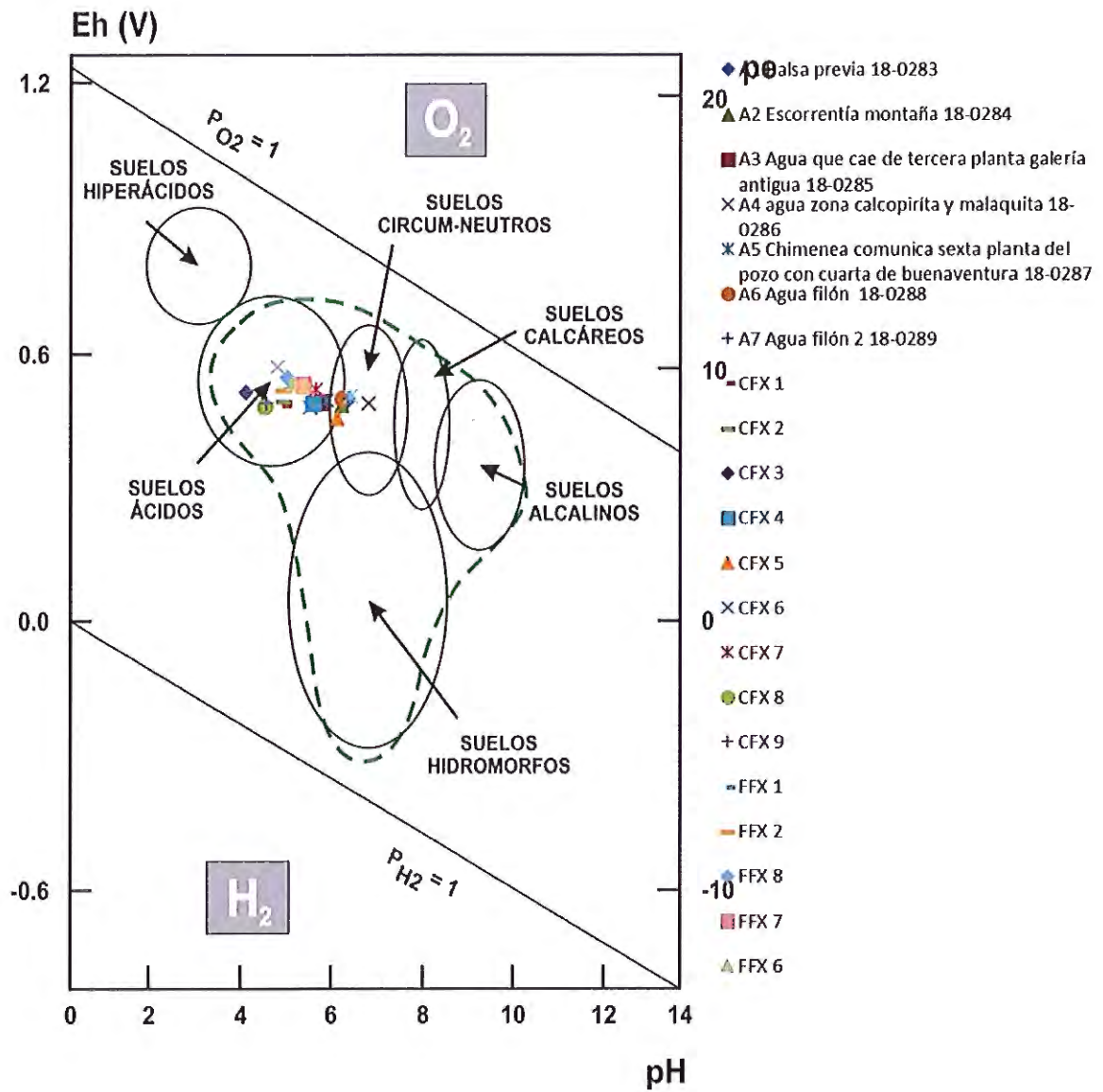


Fig. 2.- Condiciones de alteración y edafogénesis en sistemas ácidos a neutros.

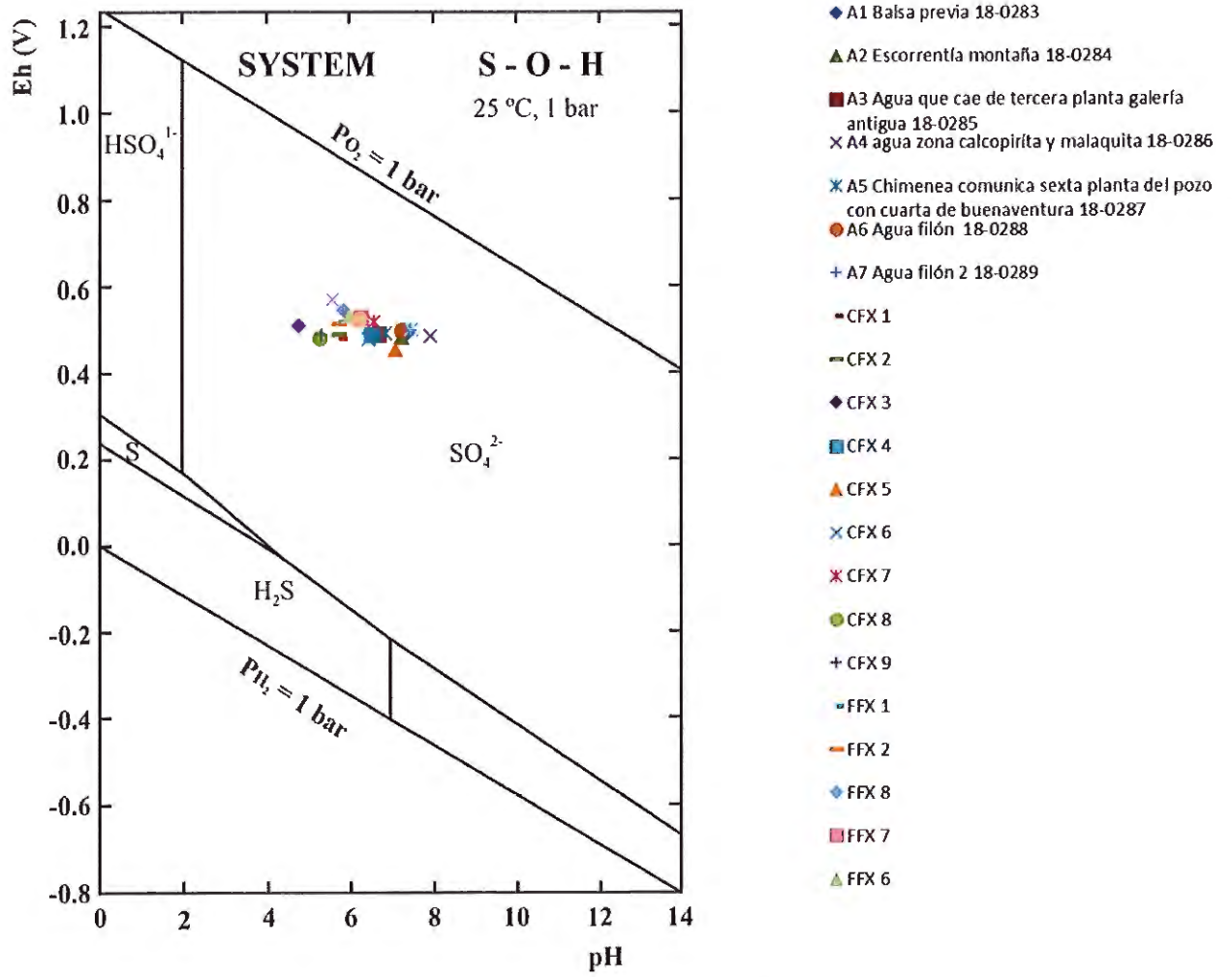


Fig. 3.- Todos los sulfuros están en condiciones de oxidación, dando origen a sulfatos.

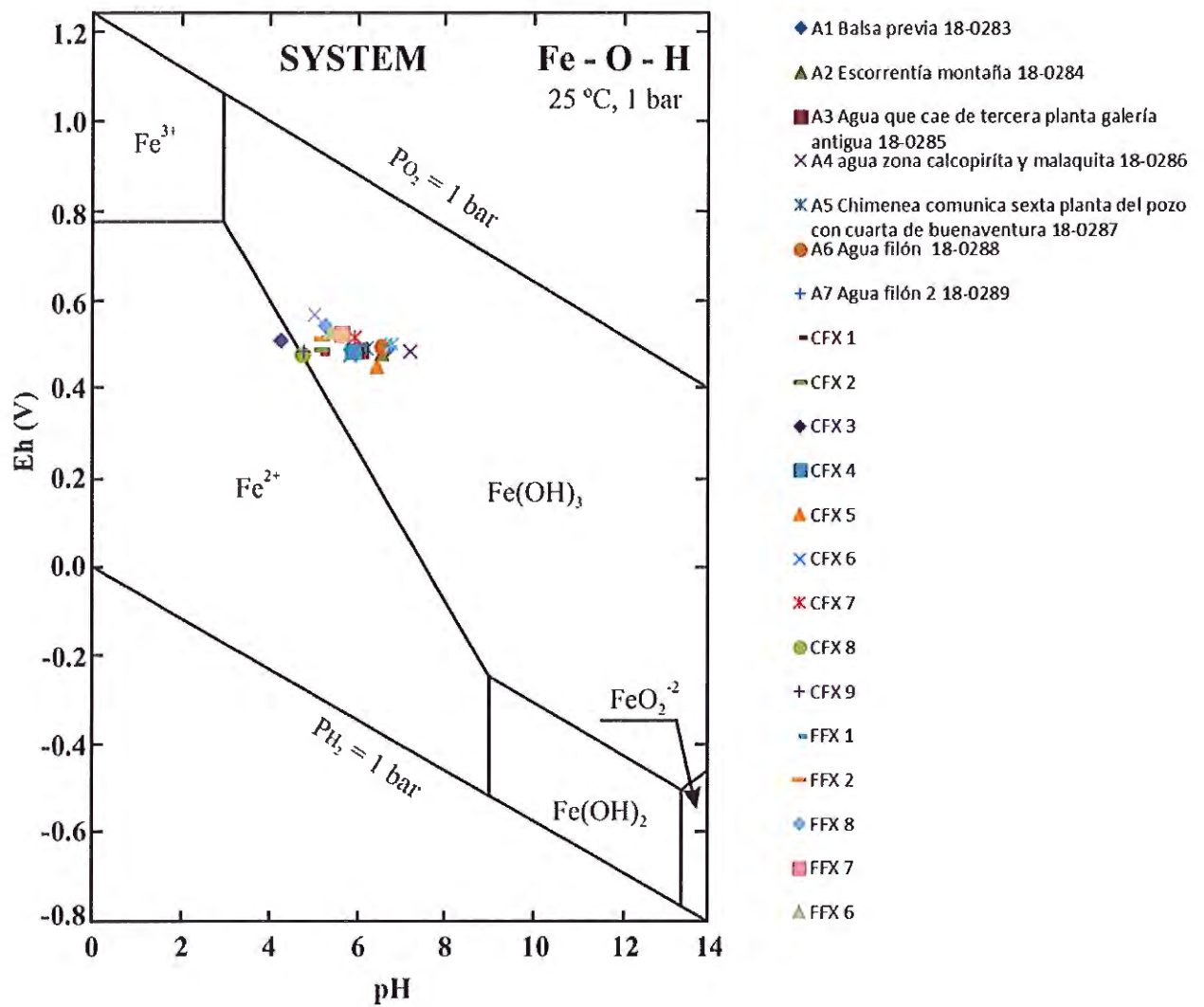


Fig 4.- El Fe predomina en su forma oxidada, precipitando como ferrihidrita que posteriormente evoluciona a goethita y/o Hematita.

## SISTEMA As-S-O-H

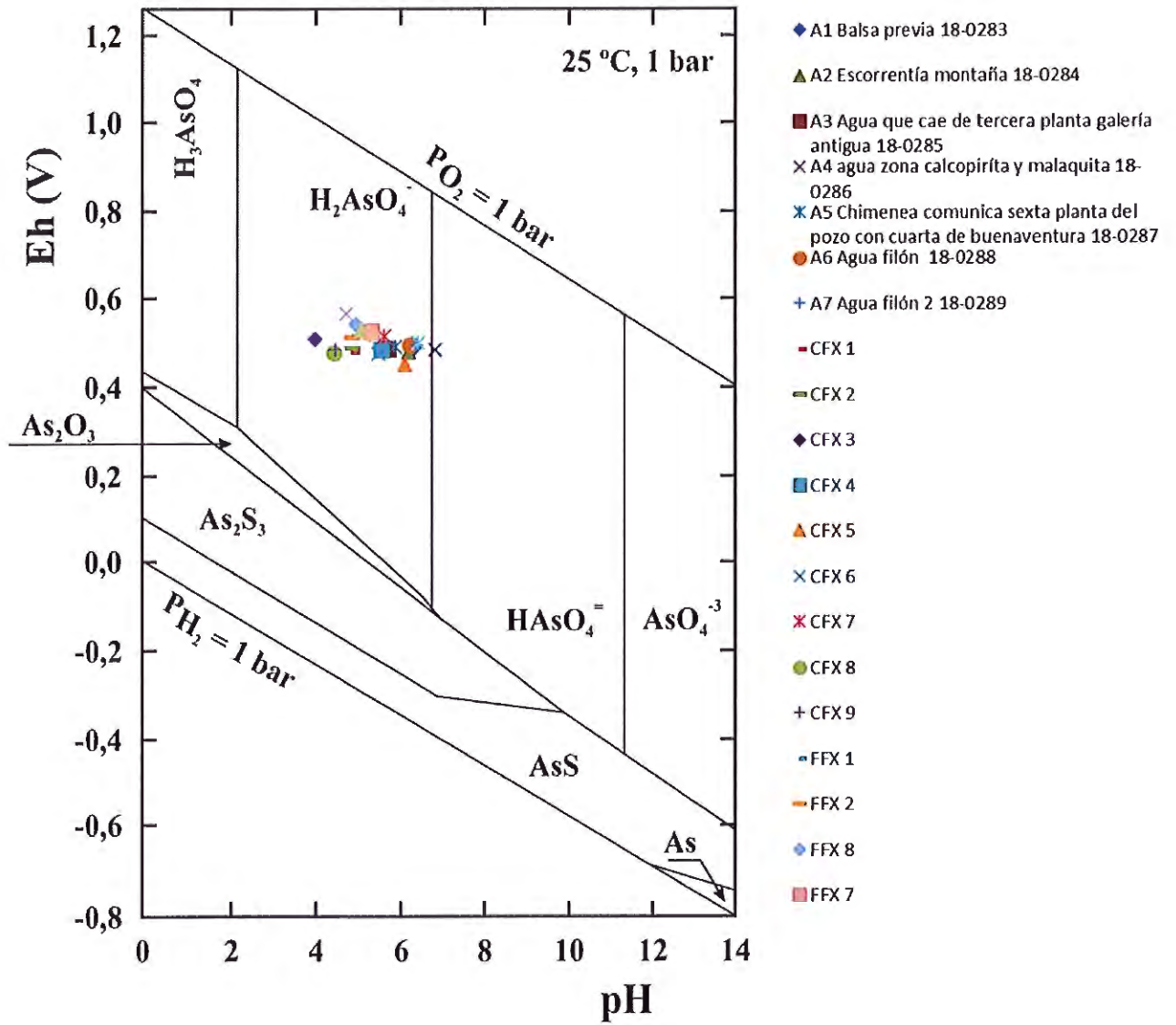


Fig. 5.- El As evoluciona hacia su forma oxidada, predominando en forma iónica como arseniato.

Eh (V)

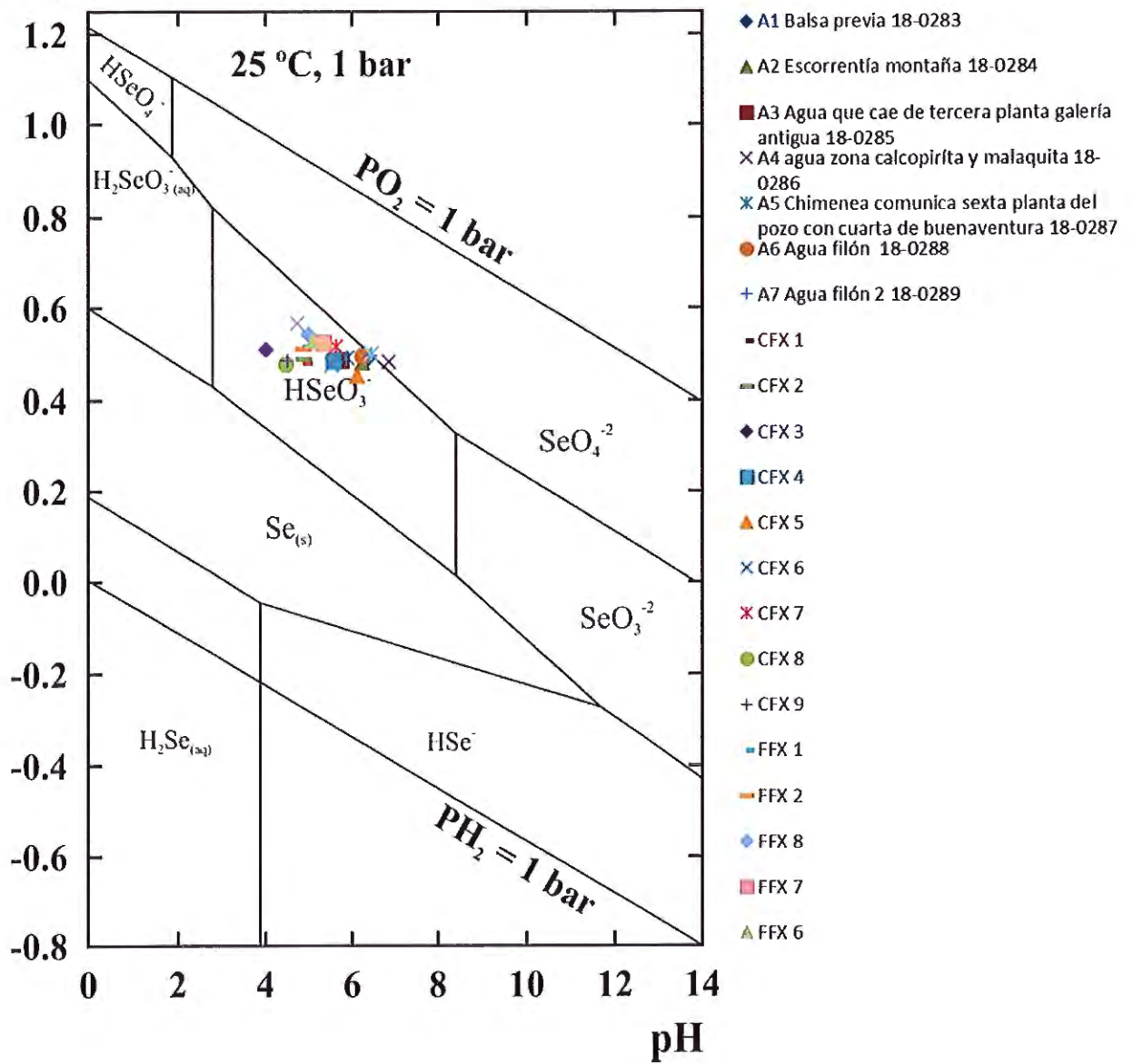


Fig. 6.- El selenio predomina en su forma oxidada como ión seleniato.

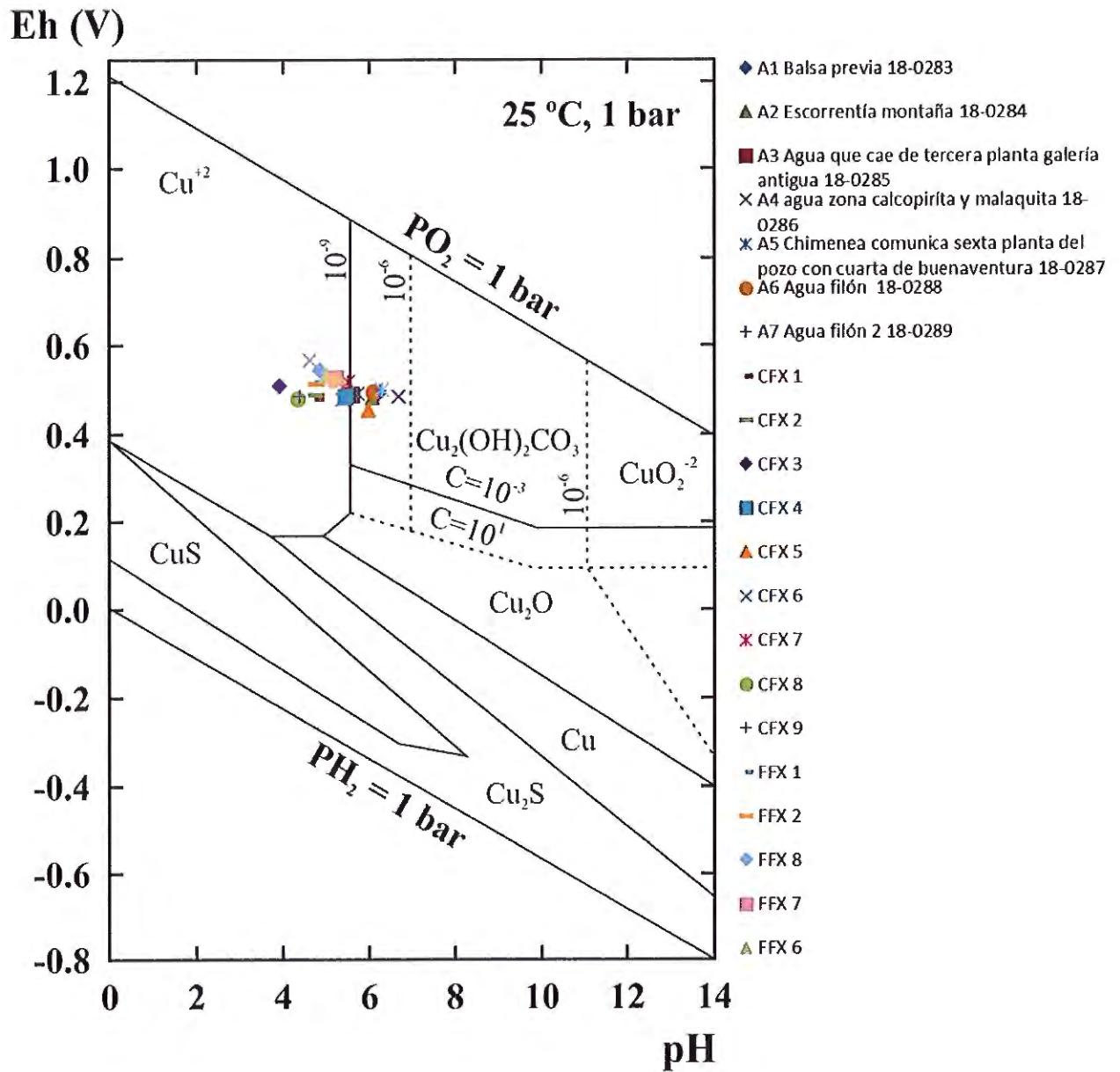


Fig 7.- El cobre aparecerá en los medios ácidos como ión, mientras que en los más próximos a la neutralidad precipitará como hidroxicarbonato (malaquita).

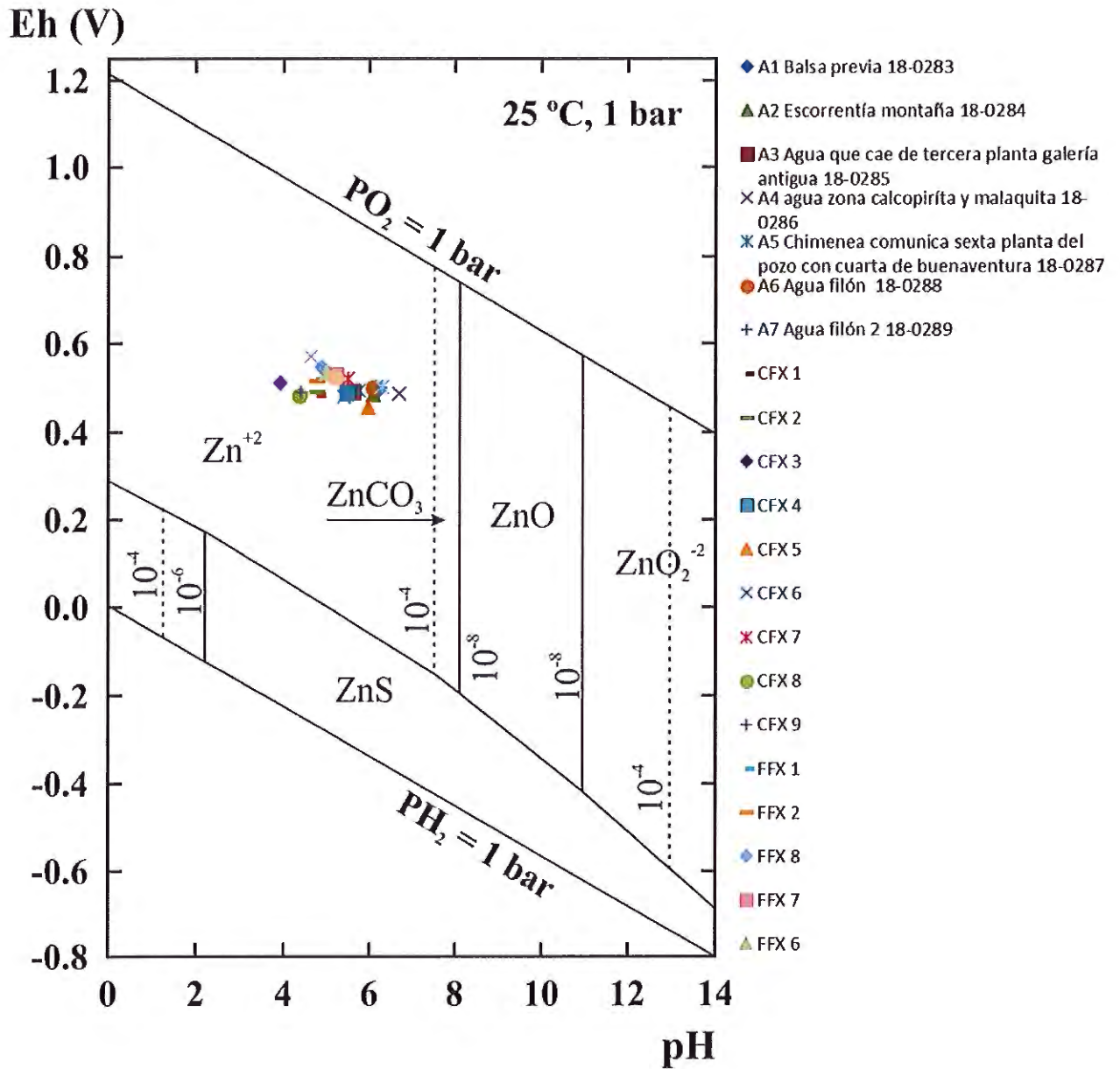


Fig. 8.- El Zn evolucionará hacia su forma iónica  $Zn^{+2}$ .

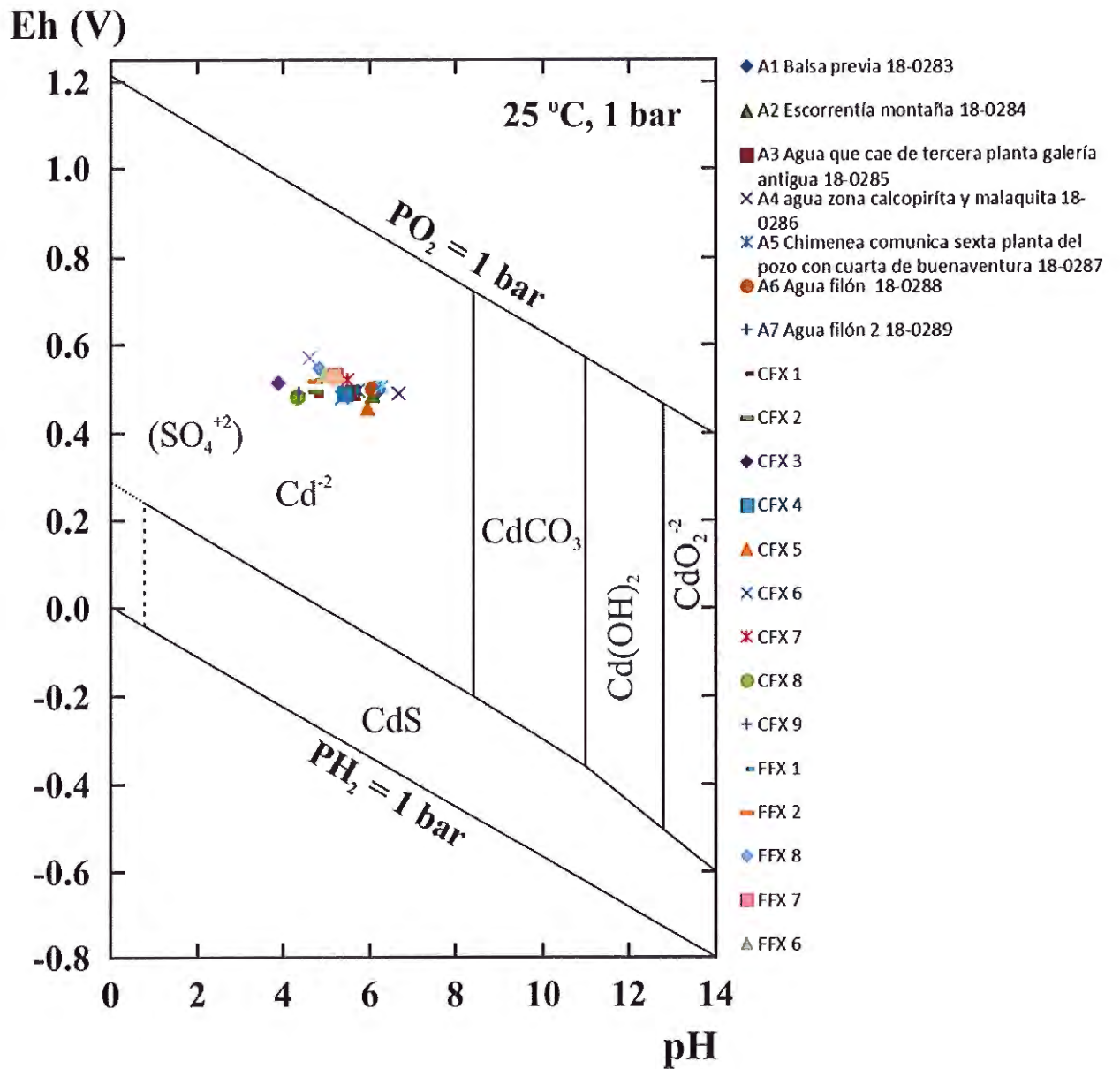


Fig 9.- También el Cd formará su forma iónica  $Cd^{+2}$ .

## SISTEMA Pb - C - S - O - H

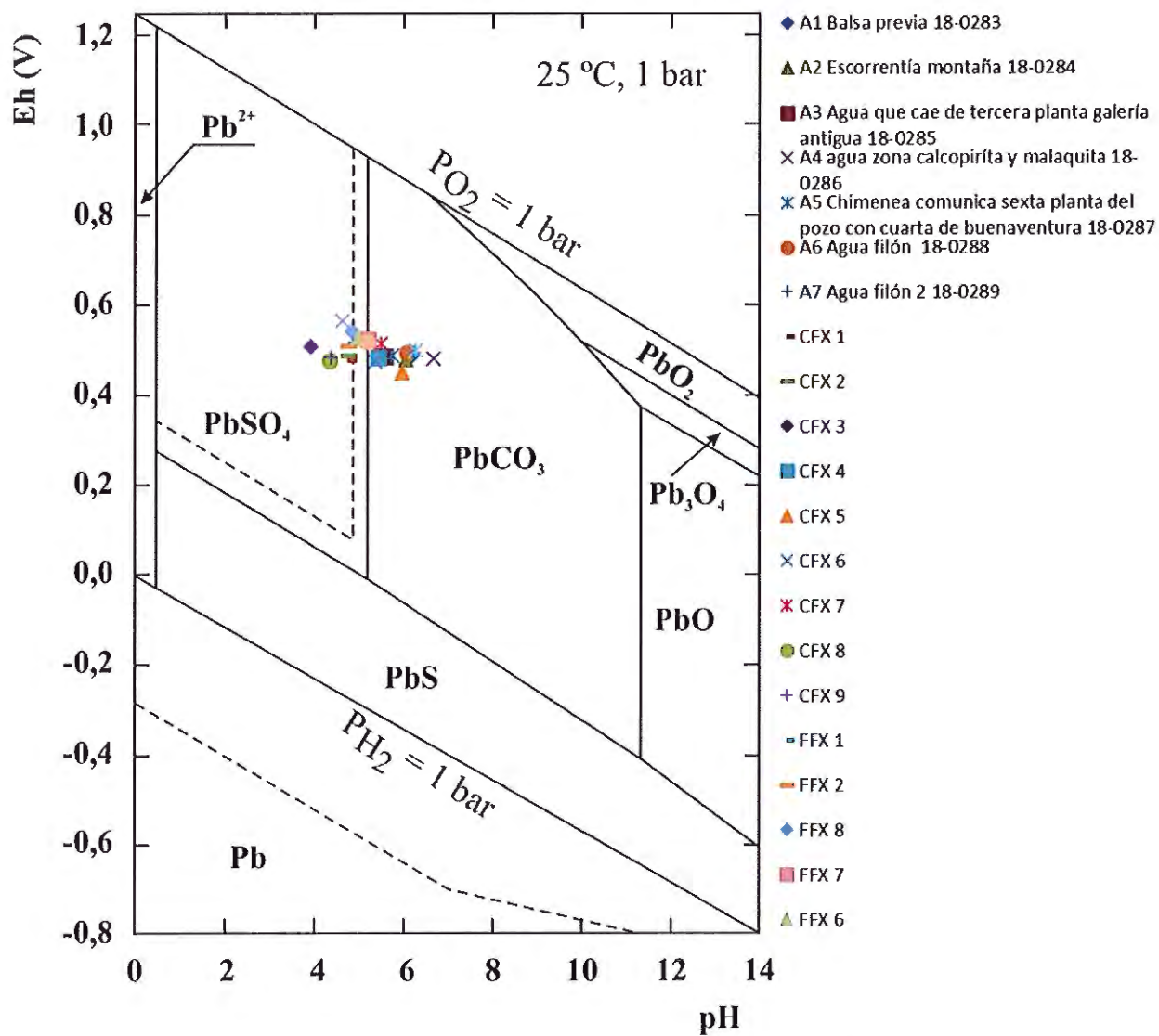


Fig. 10.- El Pb en las aguas ácidas está evolucionando hacia su forma más insoluble, la anglesita. En cambio, en las más próximas a la neutralidad, lo hace la cerusita.

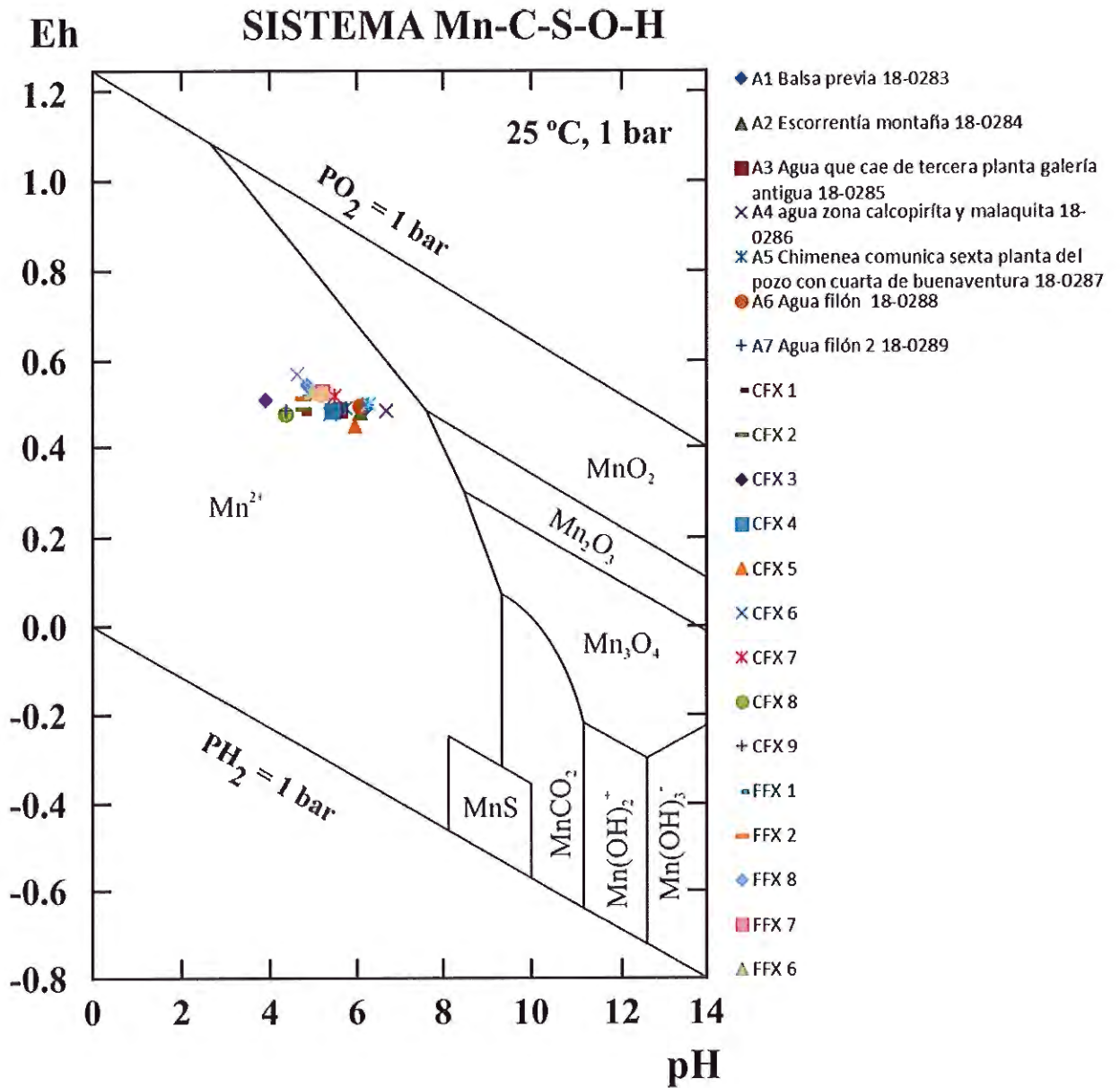


Fig. 11- El Mn es más estable en forma iónica, como  $Mn^{+2}$ .

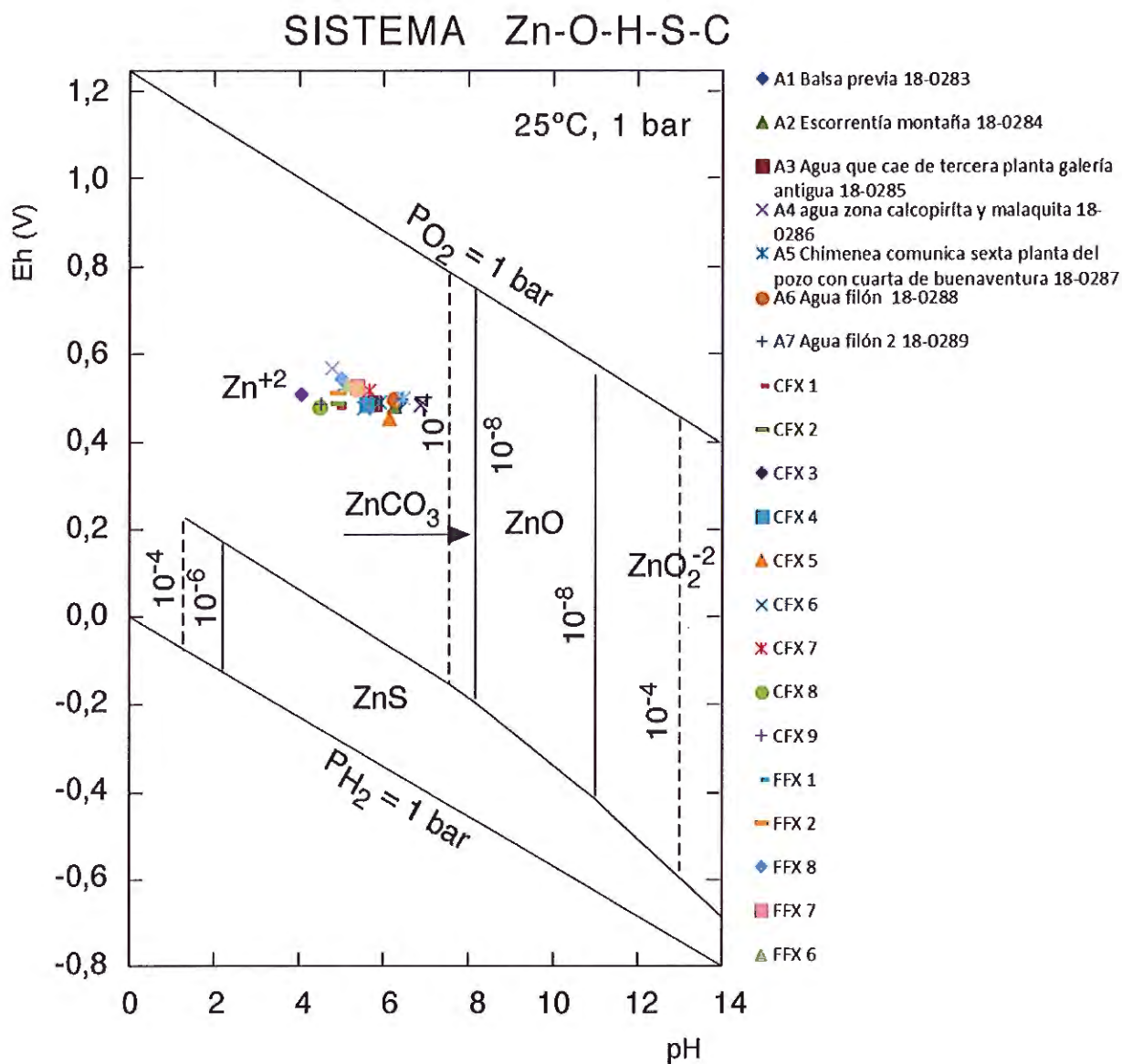


Fig 12.- También la forma más estable de Zn será la de  $Zn^{+2}$ .

#### 2.2.4.- Modelización termodinámica de los equilibrios con la fase sólida

A partir de los datos de concentración obtenidos en los equilibrios con las fases sólidas de la zona del yacimiento se confirma la especificidad litológica del mismo por la presencia de valores más elevados de la fuerza iónica que alcanza valores superiores a  $10^{-3}$  en bastantes muestras, el tipo de anión movilizador que pasa de ser el  $Cl^-$  a dominar el sulfato, seguido de los fluoruros y por la mayor abundancia de especies de riesgo que superan a actividad de  $10^{-8}$ .

En la Tabla 14 se sintetizan estos resultados, observándose que ya en algunas muestras aparecen actividades elevadas de  $Cd^{+2}$ .

Tabla 14.- Modelización termodinámica. Fuerza iónica, especies dominantes y actividad de elementos de riesgo significativa. Disoluciones de equilibrio de los materiales.

Aguas	F. iónica	Especies dominantes	Especies de riesgo con actividad $> 10^{-8}$
Wolframita	$5,5 \cdot 10^{-4}$	$SO_4^{2-}: 1,2 \cdot 10^{-4}$	$Mn^{+2}: 2 \cdot 10^{-5}$ ; $Zn^{+2}: 2 \cdot 10^{-6}$ ; $Cu^{+}: 7 \cdot 10^{-7}$ ; $Ni^{+2}: 2 \cdot 10^{-7}$
Estaño	$4 \cdot 10^{-4}$	$SO_4^{2-}: 9,5 \cdot 10^{-5}$	$Mn^{+2}: 1 \cdot 10^{-5}$ ; $Zn^{+2}: 2 \cdot 10^{-6}$ ; $Cu^{+}: 7 \cdot 10^{-7}$ ; $Ni^{+2}: 2 \cdot 10^{-7}$
S3· Fino balsa	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$Ca^{+2}: 5 \cdot 10^{-5}$ ;	$Mn^{+2}: 2 \cdot 10^{-6}$
S4 esquisto	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$Cl^{-}: 4,7 \cdot 10^{-5}$ ;	$Mn^{+2}: 4 \cdot 10^{-7}$ ; $Cu^{+}: 6 \cdot 10^{-7}$
Pizarra	$3,2 \cdot 10^{-4}$	$Ca^{+2}: 8 \cdot 10^{-5}$ ;	$Mn^{+2}: 3 \cdot 10^{-7}$
S5 Balsa	$3,2 \cdot 10^{-4}$	$H_4SiO_4^{-}: 5,8 \cdot 10^{-5}$	$Mn^{+2}: 2 \cdot 10^{-6}$ ; $Zn^{+2}: 5 \cdot 10^{-7}$ $Ni^{+2}: 1 \cdot 10^{-7}$
S6 pizarra alterada	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$Cl^{-}: 4,2 \cdot 10^{-5}$ ;	$Mn^{+2}: 2 \cdot 10^{-7}$ ; $Zn^{+2}: 1 \cdot 10^{-6}$ $Ni^{+2}: 1 \cdot 10^{-7}$
S7 galería	$4,6 \cdot 10^{-4}$	$F^{-}: 1 \cdot 10^{-4}$	$Zn^{+2}: 3 \cdot 10^{-6}$ ; $Cu^{+}: 2 \cdot 10^{-7}$
S8 voladura fina	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$F^{-}: 9,2 \cdot 10^{-4}$	$Zn^{+2}: 1 \cdot 10^{-6}$ ; $Mn^{+2}: 1 \cdot 10^{-6}$
S8 voladura gruesa	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$F^{-}: 9,3 \cdot 10^{-5}$	$Mn^{+2}: 9 \cdot 10^{-7}$ ; $Zn^{+2}: 7 \cdot 10^{-7}$
S9 sulfuro	$8,7 \cdot 10^{-3}$	$SO_4^{2-}: 1,7 \cdot 10^{-3}$	$Mn^{+2}: 5 \cdot 10^{-5}$ ; $Zn^{+2}: 4 \cdot 10^{-5}$ ; $Cu^{+}: 2 \cdot 10^{-4}$ ; $Ni^{+2}: 9 \cdot 10^{-6}$
S10 sulfuro	$5,6 \cdot 10^{-3}$	$SO_4^{2-}: 1,1 \cdot 10^{-5}$	$Mn^{+2}: 3 \cdot 10^{-6}$ ; $Zn^{+2}: 3 \cdot 10^{-6}$ ; $Cu^{+}: 1 \cdot 10^{-6}$ ; $Ni^{+2}: 6 \cdot 10^{-7}$ $H_3AsO_3: 4 \cdot 10^{-6}$
S11 sulfuro antiguo	$7,5 \cdot 10^{-3}$	$SO_4^{2-}: 1,3 \cdot 10^{-5}$	$Zn^{+2}: 4 \cdot 10^{-5}$ ; $Cu^{+}: 1 \cdot 10^{-6}$ ; $Ni^{+2}: 1 \cdot 10^{-5}$ ; $Cd^{+2}: 7 \cdot 10^{-7}$ $H_3AsO_3: 1 \cdot 10^{-5}$
S12 fino	$3,3 \cdot 10^{-4}$	$SO_4^{2-}: 5,2 \cdot 10^{-5}$	$Zn^{+2}: 2 \cdot 10^{-6}$ ; $Mn^{+2}: 1 \cdot 10^{-6}$ ; $Ni^{+2}: 1 \cdot 10^{-7}$ ; $H_3AsO_3: 1 \cdot 10^{-7}$
S13	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$SO_4^{2-}: 6 \cdot 10^{-5}$	$Zn^{+2}: 5 \cdot 10^{-6}$ ; $Mn^{+2}: 3 \cdot 10^{-6}$ ; $Ni^{+2}: 2 \cdot 10^{-7}$ ; $Cu^{+}: 9 \cdot 10^{-7}$ ; $H_3AsO_3: 2 \cdot 10^{-7}$
S14	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$SO_4^{2-}: 4,4 \cdot 10^{-4}$	$Zn^{+2}: 3 \cdot 10^{-5}$ ; $Mn^{+2}: 3 \cdot 10^{-6}$ ; $Ni^{+2}: 3 \cdot 10^{-6}$ ; $Cu^{+}: 1 \cdot 10^{-5}$ ; $H_3AsO_3: 2 \cdot 10^{-7}$ ; $Cd^{+2}: 3 \cdot 10^{-7}$

En la Tabla 15 se presentan los datos de la actividad de  $Cd^{+2}$ , la especie biodisponible y de mayor actividad, movilidad y biodisponibilidad para este elemento, oscilando entre  $8,74 \cdot 10^{-7}$  (una muestra de sulfuros) y  $3,6 \cdot 10^{-9}$  (finos balsa previa). A partir de los valores de la actividad pueden obtenerse las concentraciones equivalentes de Cd biodisponible que también

se presentan en la Tabla 15. Se observa que los valores más elevados se presentan asociados a los sulfuros, donde hay valores próximos a 100 µg/l en la concentración de equilibrio, y al todo uno, pero que también hay valores altos en otros materiales.

Tabla 15.- Actividades y concentraciones equivalentes de Cd biodisponible y de riesgo

Actividad Cd <sup>+2</sup> suelos		
Identificación	Actividad	Concentración Equivalente (µg/l)
S1 Wolframita	2.20E-08	2,5
S2 Estaño	6.40E-08	7,2
S3 Finos Balsa previa	3.69E-09	0,4
S4-1 Esquisto marrón	4.48E-09	0,5
S4-2 pizarra	4.02E-09	0,45
S5 Balsa escorrentía montaña	2.62E-08	2,94
S6 Pizarra alterada fuera	5.24E-09	0,6
S7 galería antigua cuarta planta	5.84E-08	6,56
S8-1 Voladura fina	1.01E-08	1,1
S8-2 Voladura gruesa	1.43E-08	1,6
S9 Sulfuros	8.74E-07	98,2
S10 Sulfuros	4.12E-08	4,6
S11 Sulfuros antiguos	6.52E-07	73
S12 finos proceso	2.38E-08	2,7
S13 acopio para planta	6.26E-08	7,1
S14 Todo 1 molido	3.59E-07	40,4

De nuevo, eliminando los materiales menos abundantes, que corresponden a los minerales beneficiables, puede obtenerse un valor medio de 2,3 como representativo de la concentración natural biodisponible de Cd en el agua que pasa por los materiales de la zona mineralizada.

#### CONCLUSIONES:

En las aguas el entorno de la mina de San Finx el estudio geoquímico confirma que se trata de aguas ácidas a neutras, oxidantes y con baja conductividad eléctrica. Los elementos movilizados (aniones) son fundamentalmente los iones cloruro, apareciendo también actividad elevada de sulfatos y fluoruros en las aguas de mina. Las concentraciones presentes en aguas de cabecera, ríos y fuentes no son indicativas de un proceso de afección química elevada, pues rara vez aparecen especies con actividad superior a 10<sup>-8</sup>, (umbral que se suele considerar para establecer los riesgos de toxicidad en estudios biogeoquímicos y ambientales). Sólo lo hace el Zn<sup>+2</sup> en las aguas de mina y en algunas de las cabeceras de las cuencas. Sin embargo, Cd presenta valores naturales de concentración superiores a los umbrales de calidad general definidos en el RD. Dado que estos niveles más altos aparecen asociados a la actividad histórica en la mina y a las características litológicas del yacimiento minero, ya que en los materiales de mina hay minerales que presentan elevadas concentraciones de este y de

otros elementos, dando disoluciones de equilibrio con elevadísimas concentraciones de algunos elementos de riesgo, se considera que es preciso incrementar el valor del nivel de referencia de Cd en la zona de la masa de agua del rego de Rabadeira colindante con la zona de mineralizaciones, si bien parece lógico exigir que se cumpla aguas abajo, antes de su llegada a la ría de Noya, para evitar cualquier entrada anómala de estos elementos en la cadena trófica del entorno marisquero y piscícola.

La mineralización natural de la mina produce anomalías de concentración de varios elementos de riesgo, fundamentalmente Mn, Zn, Cd, Cu, y, en ocasiones, Ni y As. De estos elementos solo el Cd, el de mayor movilidad geoquímica, se ha identificado en elevadas concentraciones respecto a los umbrales de calidad en las aguas de salida de mina, por lo que parece lógico establecer un umbral más elevado dada la diferenciación geológica propia de este emplazamiento. Los valores de concentración en las disoluciones de equilibrio oscilan en una horquilla de valores de <0,25 a 184 ppb, siendo los sulfuros y los minerales que se explotan acopio, todo uno, wolframita y casiterita los más elevados. Si se eliminan estos materiales escasamente representativos en volumen en el yacimiento, la media de los restantes valores es de 2,8 ppb, que correspondería al valor de concentración natural de Cd en la zona de yacimiento. **Por ello, se propone este umbral de 2,8 µg/l que, es superior al máximo indicado en el RD de Calidad de las aguas, pero inferior al nivel exigible en aguas de bebida (5 µg/l).**

Puesto que las aguas de mina están saliendo y renovándose naturalmente a través de las fisuras, fallas y diaclasas existentes y por las superficies perforadas con su concentración actual y no se han observado daños significativos en la calidad química de las aguas río abajo ni en el estuario, parece lo más conveniente proceder a su vaciado en una estación lluviosa, con un tratamiento previo, que puede realizarse en las instalaciones de la propia mina y de la presa posterior, de modo que los niveles de calidad de Cd (< 0,45 ppb/l) se cumplan aguas abajo, antes de la entrada en la ría, donde hay mayor dilución; mientras que los niveles de los restantes elementos pueden ser exigidos en la zona de definición actual de la masa de agua. Obviamente, si una vez vaciados los pozos se autoriza la explotación, esta debe regularizar su vertido y llevarlo a las condiciones autorizadas, teniendo en cuenta el Real Decreto 817/2015, de 11 de septiembre, por el que se establecen los criterios y normas de calidad que se pretende alcanzar, teniendo en cuenta lo influencia litológica según se recoge en los anexos IV B-3. y V B-2. Es decir, teniendo en cuenta, como recoge el RD, el hecho de que *“las concentraciones de fondo naturales de metales y sus compuestos, impiden cumplir el valor fijado por la correspondiente NCA para el Cd. Dentro de la mina Mn, Cu, Zn y As, además de los anteriores, pueden presentar anomalías que deben ser corregidas en un posible proceso de explotación.”*



2959

ANEXO I.- Resultados aguas mayo 2018-05-24

18-042		ANÁLISIS ELEMENTAL Y ANIONES										
Fecha:02/05/18	MUESTRA	pH	C.E.	Eh	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Si
Cod. Lab:		mS/cm	mv	mg/L								
18-0283	A1 Balsa previa 18-0283	6.35	79.1	491	0.79	5.58	12.61	0.03	1.41	0.03	0.03	3.91
18-0284	A2 Escorrentía montaña 18-0284	6.23	86.3	482	1.11	4.53	18.55	0.03	0.19	0.03	0.03	1.94
18-0285	A3 Agua que cae de tercera planta galería antigua 18-0285	5.75	47.5	489	0.11	6.82	3.29	0.03	2.66	0.03	0.03	2.75
18-0286	A4 agua zona calcopirita y malaquita 18-0286	6.85	178.2	485	2.27	8.20	48.17	0.03	0.41	0.03	0.03	9
18-0287	A5 Chimenea comunica sexta planta del pozo con cuarta de buenaventura 18-0287	5.89	113.5	492	1.16	6.90	23.98	0.03	0.84	0.03	0.03	4.91
18-0288	A6 Agua filón 18-0288	6.24	126.1	497	1.83	7.31	34.82	0.03	0.70	0.03	0.03	5.43
18-0289	A7 Agua filón 2 18-0289	6.41	204	498	2.79	6.44	60.57	0.03	0.50	0.03	0.03	6.26
18-0294	CFX 1	4.9	43.3	481	0.02	8.65	2.89	0.03	0.46	0.03	0.03	1.91
18-0295	CFX 2	4.89	39.7	490	0.02	7.04	2.99	0.03	1.49	0.03	0.03	2.18
18-0296	CFX 3	4.02	4.77	510	0.01	6.85	2.10	0.03	2.03	0.03	0.03	2.09
18-0297	CFX 4	5.58	50.3	486	0.03	7.91	2.11	0.03	4.57	0.03	0.03	2.89
18-0298	CFX 5	6.12	39	453	0.03	7.34	2.22	0.03	0.69	0.03	0.03	3.06
18-0299	CFX 6	5.52	50.5	478	0.03	11.09	3.24	0.03	2.54	0.03	0.03	2.58
18-0300	CFX 7	5.64	40.9	518	0.03	7.98	2.25	0.03	0.81	0.03	0.03	3.37
18-0301	CFX 8	4.47	55.9	480	0.03	8.45	2.18	0.03	3.72	0.03	0.03	4.94
18-0302	CFX 9	6.37	1.4	471	0.04	10.16	3.29	0.03	2.42	0.03	0.03	4.45
18-0303	FFX 1	4.89	63	518	0.01	9.13	4.45	0.03	4.20	0.03	0.03	2.883

2960

18-042

**ANÁLISIS ELEMENTAL Y ANIONES**

Fecha:02/05/18	MUESTRA	pH	C.E.	Eh	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Si
Cod. Lab:			mS/cm	mv	mg/L							
18-0304	FFX 2	4.89	48.3	514	0.01	6.93	1.81	0.03	3.55	0.03	0.03	4.15
18-0305	FFX 3	4.75	47.1	568	0.02	7.31	2.83	0.03	2.51	0.03	0.03	3.33
18-0306	FFX 4	6.44	51.2	501	0.02	8.71	2.68	0.03	2.72	0.03	0.03	4.35
18-0307	FFX 5	5.32	61.4	523	0.02	8.39	2.02	0.03	2.22	0.03	0.03	4.32
18-0308	FFX 6	5.12	49.1	531	0.03	9.15	2.24	0.03	1.47	0.03	0.03	3.72
18-0309	FFX 7	5.35	61.7	527	0.02	10.53	3.70	0.03	1.66	0.03	0.03	5.57
18-0310	FFX 8	4.99	46.7	544	0.02	7.96	2.05	0.03	1.04	0.03	0.03	2.51

2962

**ELEMENTOS COMPLEMENTARIOS**

Cod. Lab:	MUESTRA	Ca	Mg	Na	K	Fe	Al
		mg/L					
18-0283	MA1 Balsa previa 18-0283	3.965	3.171	5.243	0.854	0.004	0.04
18-0284	MA2 Escorrentía montaña 18-0284	6.417	2.177	3.791	2.685	0.061	0.14
18-0285	MA3 Agua que cae de tercera planta galería antigua 18-0285	0.897	1.199	4.149	0.698	0.007	0.04
18-0286	MA4 agua zona calcopirita y malaquita 18-0286	12.57	8.512	8.391	1.753	0.067	0.005
18-0287	MA5 Chimenea comunica sexta planta del pozo con cuarta de buenaventura 18-0287	6.529	4.626	4.787	1.089	0.005	0.08
18-0288	MA6 Agua filón 18-0288	8.199	5.281	5.604	1.194	0.005	0.11
18-0289	MA7 Agua filón 2 18-0289	14.71	10.81	5.98	1.71	0.005	0.02
18-0294	CFX 1	0.293	0.723	3.789	1.494	0.005	0.04
18-0295	CFX 2	0.315	0.601	3.673	0.63	0.005	0.17

Cod. Lab:	MUESTRA	ELEMENTOS COMPLEMENTARIOS					
		Ca	Mg	Na	K	Fe	Al
		mg/L					
18-0296	CFX 3	0.317	0.862	3.441	0.586	0.006	0.13
18-0297	CFX 4	0.581	1.273	4.917	0.735	0.005	0.03
18-0298	CFX 5	0.241	0.871	4.133	0.582	0.005	0.005
18-0299	CFX 6	0.932	1.045	4.792	0.773	0.005	0.005
18-0300	CFX 7	0.336	0.865	4.186	0.661	0.005	0.005
18-0301	CFX 8	1.511	1.392	5.035	0.878	0.005	0.005
18-0302	CFX 9	1.283	1.343	5.386	1.653	0.005	0.005
18-0303	FFX 1	1.538	0.98	4.365	1.733	0.005	0.13
18-0304	FFX 2	0.64	0.965	4.056	0.693	0.005	0.19
18-0305	FFX 3	0.618	0.858	3.887	0.616	0.005	0.22
18-0306	FFX 4	1.21	1.183	5.051	0.742	0.005	0.005
18-0307	FFX 5	0.913	1.133	5.015	0.609	0.005	0.005
18-0308	FFX 6	0.59	1.03	5.227	0.834	0.018	0.02
18-0309	FFX 7	1.66	1.244	6.1	0.925	0.005	0.005
18-0310	FFX 8	0.319	0.905	4.097	0.774	0.005	0.11

*M: Aguas influenciadas por la mina; C: aguas de cabecera de los ríos; F: Aguas de fuentes*

2962

**ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS**

Cod. Lab:	MUESTRA	B	Cd	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Hg
		mg/L	µg/L	mg/L						
18-0283	A1 Balsa previa 18-0283	0.399	8.36	0.002	0.002	0.063	0.103	0.009	0.006	<0,07
18-0284	A2 Escorrentía montaña 18-0284	0.284	5.82	0.011	0.002	0.034	0.298	0.016	0.005	<0,07
18-0285	A3 Agua que cae de tercera planta galería antigua 18-0285	0.22	2.24	0.001	0.002	0.069	0.029	0.004	0.005	<0,07
18-0286	A4 agua zona calcopirita y malaquita 18-0286	0.195	9.14	0.001	0.002	0.041	0.21	0.009	0.005	<0,07
18-0287	A5 Chimenea comunica sexta planta del pozo con cuarta de buenaventura 18-0287	0.165	12.63	0.001	0.002	0.095	0.113	0.014	0.005	<0,07
18-0288	A6 Agua filón 18-0288	0.147	25.35	0.005	0.002	0.146	0.493	0.024	0.005	<0,07
18-0289	A7 Agua filón 2 18-0289	0.131	18.51	0.011	0.002	0.037	1.054	0.036	0.005	<0,07
18-0294	CFX 1	0.108	0.28	0.001	0.002	0.004	0.017	0.002	0.005	<0,07
18-0295	CFX 2	0.098	<0.25	0.001	0.002	0.003	0.007	0.002	0.005	<0,07
18-0296	CFX 3	0.087	<0.25	0.001	0.002	0.001	0.013	0.002	0.005	<0,07
18-0297	CFX 4	0.078	<0.25	0.001	0.002	0.001	0.016	0.002	0.005	<0,07
18-0298	CFX 5	0.074	<0.25	0.001	0.002	0.001	0.004	0.002	0.005	<0,07
18-0299	CFX 6	0.07	<0.25	0.001	0.002	0.001	0.012	0.002	0.005	<0,07
18-0300	CFX 7	0.076	0.42	0.001	0.002	0.001	0.005	0.002	0.005	<0,07
18-0301	CFX 8	0.058	<0.25	0.001	0.002	0.001	0.006	0.002	0.005	<0,07
18-0302	CFX 9	0.054	<0.25	0.001	0.002	0.001	0.002	0.002	0.005	<0,07
18-0303	FFX 1	0.04	<0.25	0.001	0.002	0.001	0.018	0.002	0.005	<0,07
18-0304	FFX 2	0.033	<0.25	0.001	0.002	0.001	0.007	0.002	0.005	<0,07
18-0306	FFX 4	0.022	<0.25	0.001	0.002	0.001	0.004	0.002	0.005	<0,07

2963



INSTITUTO DE INVESTIGACIONES TECNOLÓGICAS

Laboratorio de Tecnoloxía Ambiental

Campus universitario sur  
15782 Santiago de Compostela  
España (Spain)

**ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS**

Cod. Lab:	MUESTRA	B	Cd	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Hg
		mg/L	µg/L	mg/L						µg/L
18-0307	FFX 5	0.016	<0.25	0.001	0.002	0.001	0.008	0.002	0.005	<0,07
18-0308	FFX 6	0.009	<0.25	0.001	0.002	0.001	0.014	0.002	0.005	<0,07
18-0309	FFX 7	0.007	<0.25	0.001	0.002	0.001	0.004	0.002	0.005	<0,07
18-0310	FFX 8	0.01	<0.25	0.001	0.002	0.001	0.019	0.002	0.005	<0,07

En verde, valores inferiores al indicado..

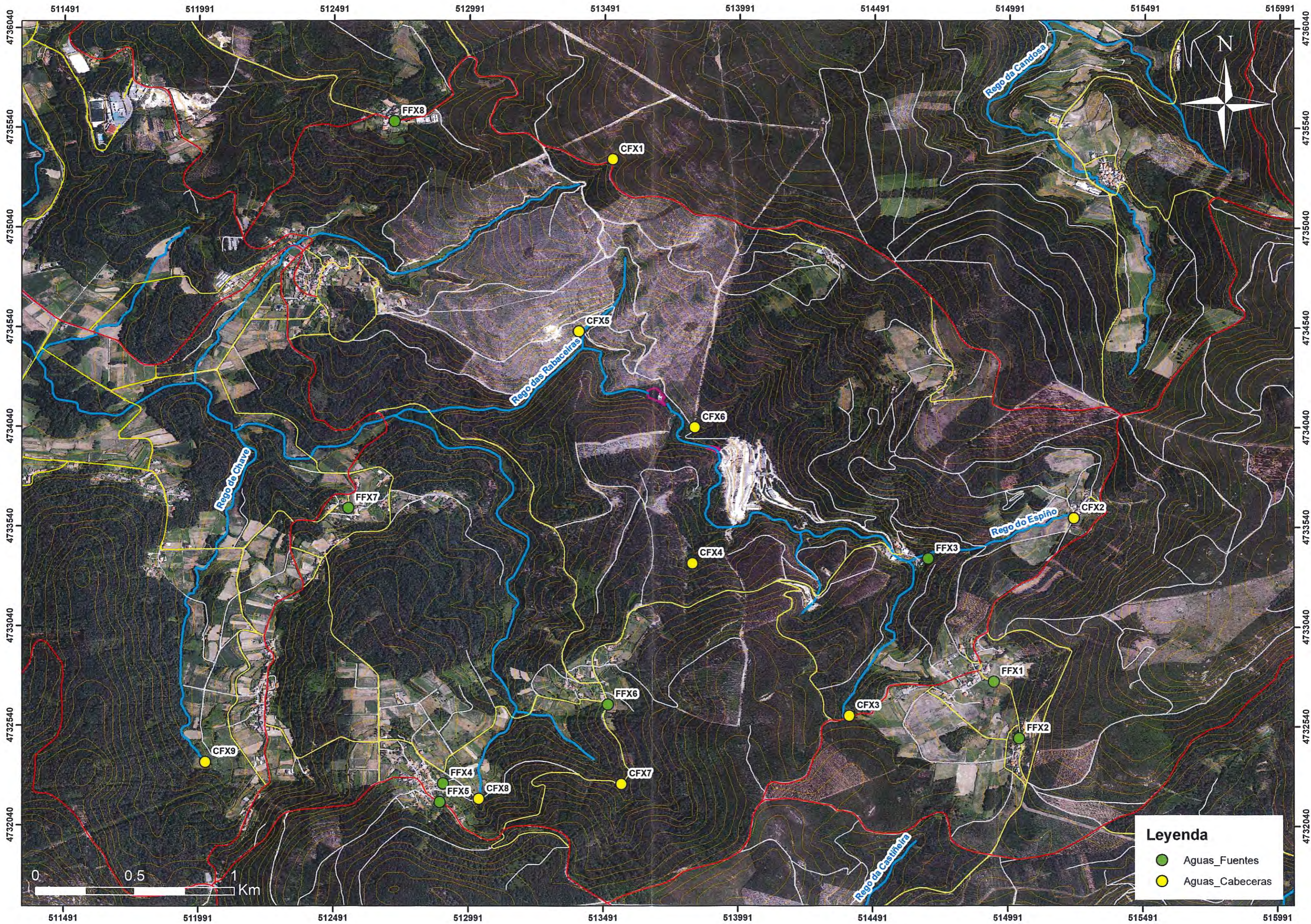
2964



INSTITUTO DE INVESTIGACIONES TECNOLÓXICAS

Laboratorio de Tecnoloxía Ambiental

Campus universitario sur  
15782 Santiago de Compostela  
España (Spain)



**Leyenda**

- Aguas Fuentes
- Aguas Cabeceras

2966