

# Caracterización biogeoquímica de la afectación al suelo del área de la mina del Quinto del Hierro, Almadenejos, Ciudad Real

María Mercedes Madrid Illescas (1\*), José María Esbrí Víctor (2), Ana Cristina González Valoys (3,4), Saturnino Lorenzo Álvarez (4), José Ignacio Barquero (4), Pablo León Higuera (4)

(1) Departamento de Ingeniería Química. Escuela de Ingeniería Geológica y Minera, Universidad de Castilla-La Mancha, Pl. Manuel Meca 1, 1340 Almadén, Ciudad Real (España)

(2) Departamento de Mineralogía y Petrología. Universidad Complutense de Madrid, Antonio Nováis 12, 28040 Madrid (España)

(3) Centro Experimental de Ingeniería. Universidad Tecnológica de Panamá, Vía Tocumen, 0819-07289 Panamá City (Panamá)

(4) Instituto de Geología Aplicada, Universidad de Castilla-La Mancha, Pl. Manuel Meca 1, 13400 Almadén, Ciudad Real (España)

\* corresponding author: [mmercedes.madrid@uclm.es](mailto:mmercedes.madrid@uclm.es)

**Palabras Clave:** Biogeoquímica, Actividad enzimática, Deshidrogenasa, Plomo, Elementos potencialmente tóxicos. **Key Words:** Biogeochemistry, Enzymatic activity, Dehydrogenase, Lead, Potentially toxic elements.

## INTRODUCCIÓN

El yacimiento de El Quinto del Hierro, localizado entre Almadén y Almadenejos, corresponde a una mineralización filoniana de Pb con altos contenidos en Ag, que fue explotado en época romana y, a finales del siglo XVIII, por la Sociedad Vasco Montaña, permaneciendo abandonado desde el cese de estas explotaciones en el siglo XIX. Desde el punto de vista geológico, la mineralización encaja en el Complejo Esquisto Grauváquico, que constituye el basamento Preordovícico del sector meridional de la Zona Centro Ibérica (Macizo Hespérico). Se localiza en la proximidad de una importante falla de desgarre, que produce un evidente desplazamiento de los materiales paleozoicos suprayacentes de al menos 4 km. La mineralización, de galena argentífera con ganga de cuarzo, se alberga en cuatro filones subparalelos, de unos 600 m de longitud y potencia muy variable, por lo general < 1m. La zona del entorno de la mineralización muestra claras evidencias de acumulación de los residuos de la explotación minera, en forma de restos de escombreras presentes a ambos lados de la elevación conspicua que constituye la alineación filoniana. Además de las labores mineras propiamente dichas, que corresponden a labores por lo general de escasa profundidad, de tipo ‘rafas’ o calicatas siguiendo el filón, con profundidades por lo general inferiores a los 10 m, en la zona existen un antiguo lavadero, basado en tecnologías primitivas, y un área de fundición, en la que solo se reconocen los residuos metalúrgicos, en forma de escorias de fundición. La actividad enzimática del suelo se considera un indicador de la calidad y salud del suelo: en particular la actividad de la deshidrogenasa (DHA) aparece en estudios previos (Elmayel et al., 2020; Gallego et al., 2021; González Valoys et al., 2021) como un parámetro que estaría afectado por contaminación del suelo por elementos potencialmente tóxicos (EPTs), y en particular por las altas concentraciones de Pb.

El objeto del presente estudio es mostrar los resultados obtenidos en la caracterización de la DHA en relación con las concentraciones de Pb, de otros EPTs y de otros parámetros edáficos en el área minera del Quinto del Hierro.

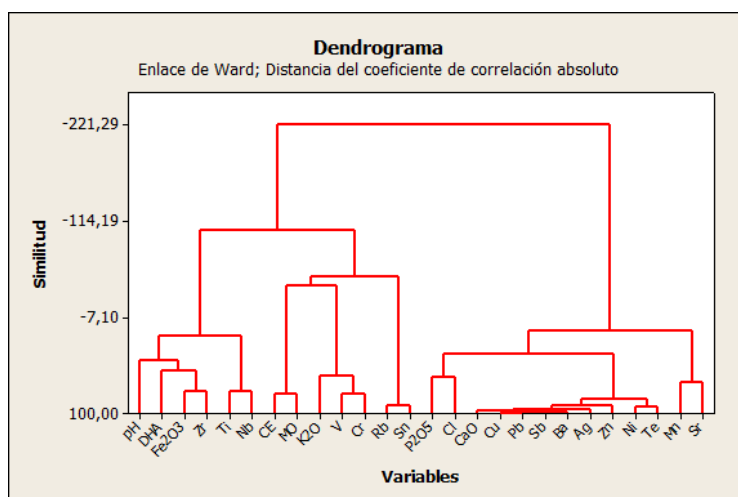
## MATERIALES Y MÉTODOS

Las muestras se han tomado a lo largo de un perfil transversal respecto a la estructura filoniana mineralizada. Se han tomado un total de 21 muestras, a intervalos de 25 m, de forma que el perfil se ha extendido en una longitud total de 508 m. Adicionalmente, se tomó una muestra de referencia, a una distancia de 1200 m respecto al área evidentemente afectada por la actividad minera. Las muestras corresponden al Horizonte A del suelo, a una profundidad máxima de 15 cm, y se tomaron mediante tomamuestras helicoidal Eijkelpamp de tres puntos del lugar de muestreo. Las muestras se embolsaron en polipropileno, rotuladas para su identificación, y se transportaron al laboratorio para su preparación y análisis. Esta preparación incluyó el secado a temperatura ambiente durante 12 días, la separación y descarte de la fracción >2 mm, el cuarteo para obtener una alícuota representativa para análisis,

que fue molida en mortero de ágata hasta conseguir una granulometría  $<100 \mu\text{m}$ . Además, otra alícuota se reservó sin moler para las determinaciones edafológicas. El análisis geoquímico se realizó mediante la técnica de fluorescencia de rayos X de energía dispersiva, con un analizador Malvern Panalytical Epsilon 1 de sobremesa. La determinación de la DHA se realizó mediante el método del cloruro del trifeniltetrazolio (TTC) (González-Valoys et al., 2021), utilizando un espectrofotómetro UV-Vis (Biochrom, Libra S60) a 485 nm. También se realizaron determinaciones de reactividad (pH), y contenido en sales (en función de la conductividad eléctrica) en proporción 1:5 (p/v) y de contenido en materia orgánica por calcinación a  $550 \text{ }^\circ\text{C}$ . Los datos obtenidos se han tratado estadísticamente mediante el software Minitab 15 para la obtención de relaciones entre los distintos parámetros.

## RESULTADOS OBTENIDOS

Los resultados analíticos confirman que el Pb es el principal contaminante de los suelos de la zona, alcanzando valores de hasta un 0.16 %, y le siguen en importancia el Cu ( $<10.680 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ), el Sb ( $<3.940 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) y la Ag ( $3.205 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ). La Figura 1 muestra el dendrograma obtenido a partir del análisis de agrupamiento de los valores analíticos geoquímicos, el cual pone de manifiesto que el elemento principal de la mineralización (Pb) aparece en el mismo grupo que Sb, Cu, Ba, Ag y Zn, mientras que la actividad enzimática aparece en el otro gran grupo del dendrograma, mostrando que la presencia de estos EPTs no está influyendo en la actividad enzimática del suelo. En este caso la actividad de la deshidrogenasa aparece relacionada con el pH de los suelos y el contenido en Fe, que posiblemente puede ser el factor principal en el desarrollo y salud de los suelos de la zona. Los valores de pH son ligeramente ácidos, pero es posible que la presencia de piritita en la mineralización este produciendo de forma local pequeñas diferencias de acidez en los suelos que influyan en la actividad bacteriana, pero no en la cantidad de materia orgánica presente en el suelo, que aparece en un subgrupo no relacionado estadísticamente con el de la DHA.



**Fig 1.** Dendrograma de variables estudiadas, incluyendo concentraciones de elementos mayores y traza, así como parámetros edafológicos y de actividad enzimática (DHA).

## CONCLUSIONES

La mina abandonada de Pb-Zn-Ag denominada “Quinto del Hierro” ha producido en los suelos de su entorno una importante dispersión de Pb, Cu y Sb, que se concentra en las laderas de los filones y en especial en la zona metalúrgica. Esta presencia de altos contenidos metálicos no parece haber generado afectación a la salud del suelo en términos de actividad enzimática, aunque es posible que la generación de acidez de origen minero pueda ser un factor importante en los bajos niveles de actividad enzimática detectados.

## REFERENCIAS

- Elmayel, I., Esbrí, J.M., García-Ordiales, E., Bouzid, J., Garcia-Noguero, E.M., Elouaer, Z., Campos, J.A., Higuera, P. (2020): Environ. Geochem. Health, **42**, 3529–3542.
- Gallego, S., Esbrí, J.M., Campos, J.A., Peco, J.D., Martín-Laurent, F., Higuera, P. (2021): J. Hazard. Mater., **410**, 124618.
- González Valoys, A.C., Esbrí Victor, J.M. y 12 autores más (2021): Int. J. Environ. Res. Public Health, **18**, 9369.