



Universidad  
Internacional  
de Andalucía

## TÍTULO

**ANÁLISIS DE ELEMENTOS MAYORITARIOS Y TRAZAS EN SUELOS  
POTENCIALMENTE IMPACTADOS EN EL ENTORNO MINERO DE  
COLMENAREJO (MADRID)**

## AUTORA

**Kelly Daniela Torres Sepúlveda**

	<b>Esta edición electrónica ha sido realizada en 2026</b>
<b>Directores</b>	Dr. José Antonio Suárez Navarro ; Dra. María Belén Gómez Mancebo
<b>Tutor</b>	Dr. Juan Pedro Bolívar Raya
<b>Instituciones</b>	Universidad Internacional de Andalucía ; Universidad de Huelva
<b>Curso</b>	<i>Máster Universitario en Tecnología Ambiental (2024/25)</i>
©	Kelly Daniela Torres Sepúlveda
©	De esta edición: Universidad Internacional de Andalucía
<b>Fecha documento</b>	2025



Universidad  
Internacional  
de Andalucía



**Atribución-NoComercial-SinDerivadas  
4.0 Internacional (CC BY-NC-ND 4.0)**

Para más información:

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/deed.es>

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/deed.en>



# **ANÁLISIS DE ELEMENTOS MAYORITARIOS Y TRAZAS EN SUELOS POTENCIALMENTE IMPACTADOS EN EL ENTORNO MINERO DE COLMENAREJO (MADRID)**

**Kelly Daniela Torres Sepúlveda**

Trabajo entregado para la obtención del grado de Máster en  
Tecnología Ambiental

Modalidad: Investigación

Septiembre / 2025

Directores:

Dr. José Antonio Suárez Navarro y

Dra. María Belén Gómez Mancebo

Tutor:

Dr. Juan Pedro Bolívar Raya

**D. José Antonio Suárez Navarro** DNI: y cargo Científico Titular de Organismo Público de Investigación, en el departamento de Medioambiente de la entidad Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT), **y D. María Belén Gómez Mancebo** DNI: y cargo Responsable laboratorio de rayos X, en el departamento de Tecnología de la entidad Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT)

### **INFORMAN:**

Que el trabajo titulado **“Análisis de elementos mayoritarios y trazas en suelos potencialmente impactados en el entorno minero de Colmenarejo (Madrid)”** presentado por **D. KELLY DANIELA TORRES SEPULVEDA, con D.N.I.:**, ha sido realizado en el **“Departamento de Ciencias Integradas. Facultad de Ciencias Experimentales de la Universidad de Huelva”** bajo nuestra dirección, y autorizo su presentación y defensa como **Trabajo Fin de Máster** (Modalidad: Trabajo de Investigación), para el Máster Universitario en Tecnología Ambiental de la Universidad de Huelva.

En Huelva, a 16 de septiembre de 2025

Fdo.: D. José Antonio Suárez Navarro y D. María Belén Gómez Mancebo

## RESUMEN

Este Trabajo Fin de Máster aborda la caracterización geoquímica de suelos asociados a las minas de cobre históricas Antigua Pilar y María, situadas en Colmenarejo (Madrid), con el objetivo de evaluar la magnitud de la contaminación presente. Para ello, se seleccionaron 12 puntos de muestreo, tanto en suelos superficiales (SS) como en suelos profundos (SP), distribuidos en las potenciales escombreras de ambas minas e incluyendo un punto de control (P12) como fondo local. Para la cuantificación de los elementos se aplicaron técnicas analíticas de ICP–MS e ICP–OES (“Activation Laboratories”, Canadá) en el caso de metales pesados y elementos traza, y Fluorescencia de Rayos X por Dispersión de Longitud de Onda WDXRF (CIEMAT, España) para la determinación de óxidos de elementos mayoritarios.

Los resultados muestran una clara diferenciación entre ambas escombreras. En la Mina Antigua Pilar, los suelos superficiales registran anomalías de hasta tres órdenes de magnitud frente al fondo natural, con concentraciones extremas de Cu (hasta 35.800 mg/kg), As (hasta 4.450 mg/kg) y U (hasta 123 mg/kg). Asimismo, se observan enriquecimientos en algunos elementos traza, que superan ampliamente los valores típicos de suelos graníticos no perturbados. Los suelos profundos, aunque con menor dispersión, mantienen concentraciones relevantes de Cu (hasta 9.190 mg/kg) y As (hasta 3.520 mg/kg).

En la Mina María, los valores son más homogéneos y próximos al fondo. Los elementos mayoritarios (Si  $\approx$  23–27 %, Al  $\approx$  7–8 %) se mantienen estables y coherentes con la matriz granítica, mientras que los metales pesados muestran concentraciones moderadas: Cu (1.200–2.600 mg/kg), Pb (50–80 mg/kg) y Zn (77–97 mg/kg). No obstante, se detectan enriquecimientos puntuales en U (hasta 38 mg/kg), W ( $\approx$ 20 mg/kg) y Sn ( $\approx$ 30 mg/kg), especialmente en profundidad.

El análisis estadístico y de correlación evidencia que los elementos estructurales de la roca (Si, Al, K, Na, Ca) presentan correlaciones positivas y baja dispersión, reflejando el tipo litológico de esta zona. En cambio, los metales pesados, especialmente Cu y As, se disocian de la matriz y se correlacionan con S y Fe, lo que confirma su origen ligado a los estériles sulfurosos y a procesos de oxidación meteórica.

Finalmente, los índices de contaminación calculados “Mean Contamination Degree” (MCD) y “Risk Index” (RI) corroboran estos contrastes. En la Mina Antigua Pilar, los valores superan ampliamente los umbrales de  $MCD \geq 32$  y  $RI \geq 600$ , clasificándose como de ultra-alto grado de contaminación y de riesgo ecológico muy alto. En la Mina María, en cambio, el MCD se mantiene en rangos de bajo a moderado ( $\approx$ 2–4) y el RI por debajo de 300, reflejando un escenario de menor impacto geoquímico.

## ABSTRACT

This master's Thesis addresses the geochemical characterization of soils associated with the historic Antigua Pilar and Maria copper mines, located in Colmenarejo (Madrid), with the aim of assessing the magnitude of current contamination. Twelve sampling points were selected, both in surface soils (SS) and deep soils (DS), distributed in the potential waste dumps of both mines and including a control point (P12) as a local background. For the quantification of the elements, ICP-MS and ICP-OES (Activation Laboratories, Canada) analytical techniques were applied for heavy metals and trace elements, as well as Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence WDXRF (CIEMAT, Spain) to determine oxides in major elements.

The results show a clear differentiation between both waste dumps. At the Antigua Pilar Mine, surface soils (SS) show anomalies of up to three orders of magnitude compared to the natural background, with extremes concentrations of Cu (up to 35,800 mg/kg), As (up to 4,450 mg/kg) and U (up to 123 mg/kg). Furthermore, enrichments are observed in some trace elements, which far exceed the typical values of undisturbed granitic soils. The deep soils, although less dispersed, maintain significant concentrations of Cu (up to 9.190 mg/kg) and As (up to 3.520 mg/kg).

At the Maria Mine, values are more homogeneous and closer to the bottom. The major elements (Si  $\approx$  23%–27%, Al  $\approx$  7%–8%) remain stable and consistent with the granite matrix, whereas heavy metals show moderate concentrations: Cu (1200mg/kg–2600 mg/kg), Pb (50–80 mg/kg), and Zn (77–97 mg/kg). Nevertheless, specific enrichments in U (up to 38 mg/kg), W (up to 20 mg/kg) and Sn ( $\approx$ 30 mg/kg) are detected, especially at depth.

Statistical and correlation analysis shows that the rock's structural elements (Si, Al, K, Na, Ca) exhibit positive correlations and low dispersion, reflecting this area. In contrast, heavy metals, especially Cu and As, are dissociated from this matrix and correlated with S and Fe, confirming their origin in sulfur wastes and meteoric oxidation processes.

Finally, the calculated contamination indices "Mean Contamination Degree" (MCD) and "Risk Index (RI) corroborate these contrasts. At the Antigua Pilar Mine, values far exceed the thresholds of  $MCD \geq 32$  and  $RI \geq 600$ , classifying it as having an ultra-high degree of contamination and very high ecological risk. At the Maria Mine, however, the MCD remains in the low to moderate range ( $\approx$  2–4) and the RI is below 300, reflecting a scenario of lower geochemical impact.

# ÍNDICE

RESUMEN.....	iii
ABSTRACT .....	iv
AGRADECIMIENTOS.....	vii
1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. OBJETIVOS .....	3
3. MATERIALES Y MÉTODOS.....	3
3.1. Área de estudio .....	3
3.1.1. Geología de la zona.....	4
3.2. Muestreos .....	9
3.3. Pretratamiento de las muestras.....	12
3.4. Técnicas de medida .....	14
3.4.1. Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-MS) – Activation Laboratories Ltd. (Canadá).....	14
3.4.2. Espectrometría de Emisión Óptica con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES) – Activation Laboratories Ltd. (Canadá).....	15
3.4.3. Fluorescencia de Rayos X por Dispersión de Longitud de Onda (WDXRF) – CIEMAT (España) .....	15
3.5. Control de calidad .....	15
3.6. Índices de contaminación y de toxicidad.....	16
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	17
4.1. Parámetros fisicoquímicos y mineralogía.....	17
4.2. Elementos mayoritarios.....	4
4.3. Metales pesados y algunos elementos trazas.....	16
4.3.1. Metales pesados.....	16
4.3.2. Otros elementos traza.....	26

4.4. Índices de contaminación.....	36
5. CONCLUSIONES.....	39
6. REFERENCIAS.....	40
7. ANEXOS .....	44

## **AGRADECIMIENTOS**

A Dios, por ser mi guía en cada paso.

A mi hija Emilia, el amor de mi vida y mi mayor inspiración.

A mis directores y a mi tutor, por su guía y apoyo constante.

A Irati, por su ayuda y enseñanzas en el laboratorio.

Y a mí mismo, por el esfuerzo y la dedicación que hicieron posible este trabajo.

# 1. INTRODUCCIÓN

Las explotaciones mineras históricas representan un problema ambiental relevante debido a la generación de residuos que, décadas después del cese de la actividad extractiva, siguen actuando como focos de liberación de elementos potencialmente tóxicos (EPTs). Estos incluyen metales pesados, elementos traza y radionucleidos naturales, principalmente de las series del  $^{238}\text{U}$  y del  $^{232}\text{Th}$ , presentes de manera natural en suelos y rocas, pero que pueden concentrarse y movilizarse bajo condiciones modificadas por la actividad minera (IAEA, 2010; UNSCEAR, 2008).

En sustratos graníticos como los del Macizo Ibérico, la geoquímica se encuentra dominada por minerales aluminosilicáticos y por la posible presencia de fases uraníferas. La alteración de estos ambientes a través de explotaciones mineras favorece procesos de oxidación, lixiviación y transporte que incrementan la movilidad de radioelementos y metales, produciendo enriquecimientos muy superiores a los niveles naturales de fondo (Fernández-Caliani et al., 2009; Lottermoser, 2010; López-Berdonces et al., 2020). Las escombreras, en particular, constituyen pasivos ambientales persistentes que alteran la composición de los suelos superficiales y profundos, modificando sus características fisicoquímicas y aumentando el riesgo ecológico asociado.

El municipio de Colmenarejo, situado en el noroeste de la Comunidad de Madrid, constituye un ejemplo representativo de esta problemática. En este sector afloran los granitos hercínicos de la Sierra de Guadarrama, una gran intrusión ígnea atravesada por sistemas de fracturas que facilitaron la circulación de fluidos hidrotermales. Estos procesos dieron lugar a la formación de filones de cuarzo con mineralizaciones de sulfuros metálicos (principalmente calcopirita y galena) y a la aparición de minerales secundarios de alteración, entre los que destacan fases uraníferas como la torbernita (García-Guinea et al., 1998; García Ruiz & López Jiménez, 2023).

En este contexto geológico se ubican las minas históricas Antigua Pilar y María, activas durante las primeras décadas del siglo XX y abandonadas posteriormente. Las escombreras asociadas a ambas explotaciones muestran evidencias de alteración superficial y liberación de metales pesados y radioelementos, pero carecen de estudios sistemáticos que integren la caracterización de elementos mayoritarios, metales pesados, trazas y radioelementos en los suelos. Los trabajos previos en la zona se han centrado en aspectos puntuales como la dispersión del arsénico o la interacción de contaminantes con materia orgánica, sin abordar de manera conjunta el impacto geoquímico actual ni su distribución entre horizontes superficiales y profundos.

El presente Trabajo Fin de Máster aborda la caracterización geoquímica de suelos y escombreras del entorno de las minas Antigua Pilar y María de Colmenarejo. Para ello, se analizaron muestras de suelos superficiales y profundos en ambas

explotaciones, junto con un punto de fondo no alterado, utilizando técnicas de ICP-MS e ICP-OES para la determinación de metales pesados y elementos traza, y WDXRF para la cuantificación de elementos mayoritarios. Los objetivos se centraron en: (i) caracterizar las concentraciones de elementos mayoritarios, traza, metales pesados y radioelementos (U y Th); (ii) comparar las áreas mineras con el punto de fondo, identificando anomalías geoquímicas atribuibles a los estériles; y (iii) evaluar el grado de contaminación y el riesgo ecológico mediante índices geoquímicos estandarizados.

Con este enfoque, el estudio aporta una visión integrada sobre el estado geoquímico actual de las escombreras de Colmenarejo, evidenciando los contrastes entre ambas minas y el papel de los radioelementos en la caracterización de suelos potencialmente impactados en entornos mineros graníticos.

## **2. OBJETIVOS**

El objetivo principal de este estudio es la caracterización fisicoquímica y radiactiva (U, Th) de suelos impactados por las escombreras de las explotaciones de cobre Antigua mina Pilar y mina María de Colmenarejo, con el fin de analizar el comportamiento de elementos y radioelementos, así como evaluar el riesgo ambiental asociado.

Los objetivos específicos que se han planteado para alcanzar el anterior objetivo general han sido:

1. Diseñar y realizar muestreos de suelos superficiales y suelos profundos en las áreas de influencia de las minas Antigua Pilar y María, junto con un punto de control no afectado, garantizando una adecuada representatividad espacial y ambiental.
2. Medir los parámetros físicos y químicos en los materiales presentes en las zonas de las minas Antigua Pilar y María.
3. Medir las concentraciones de elementos mayoritarios, metales pesados, algunas trazas y los radioelementos U y Th en las muestras colectadas.
4. Comparar los niveles de los elementos anteriores entre las áreas de influencia minera y el punto de control (fondo), para identificar posibles anomalías geoquímicas atribuibles producidas por la actividad minera histórica.
5. Evaluar los factores geológicos y geoquímicos que condicionan el comportamiento de las especies anteriores en los suelos, incluyendo aspectos como la mineralogía secundaria, el pH, la materia orgánica y la textura del suelo.

## **3. MATERIALES Y MÉTODOS**

### **3.1. Área de estudio**

La presente investigación se desarrolla en el término municipal de Colmenarejo, ubicado en la zona noroeste de la Comunidad de Madrid, España (Figura 1). Esta zona se caracteriza por su pasado minero de extracción de minerales de cobre, lo que le confirió a esta área un gran interés para el estudio geoquímico de suelos potencialmente impactados por actividades extractivas históricas. En dichos minerales

se ha descrito la presencia de enriquecimiento en uranio y torio, elementos que, junto con los metales pesados, trazas y elementos mayoritarios, constituyen parámetros relevantes para el análisis de suelos potencialmente impactados en el entorno minero de Colmenarejo.

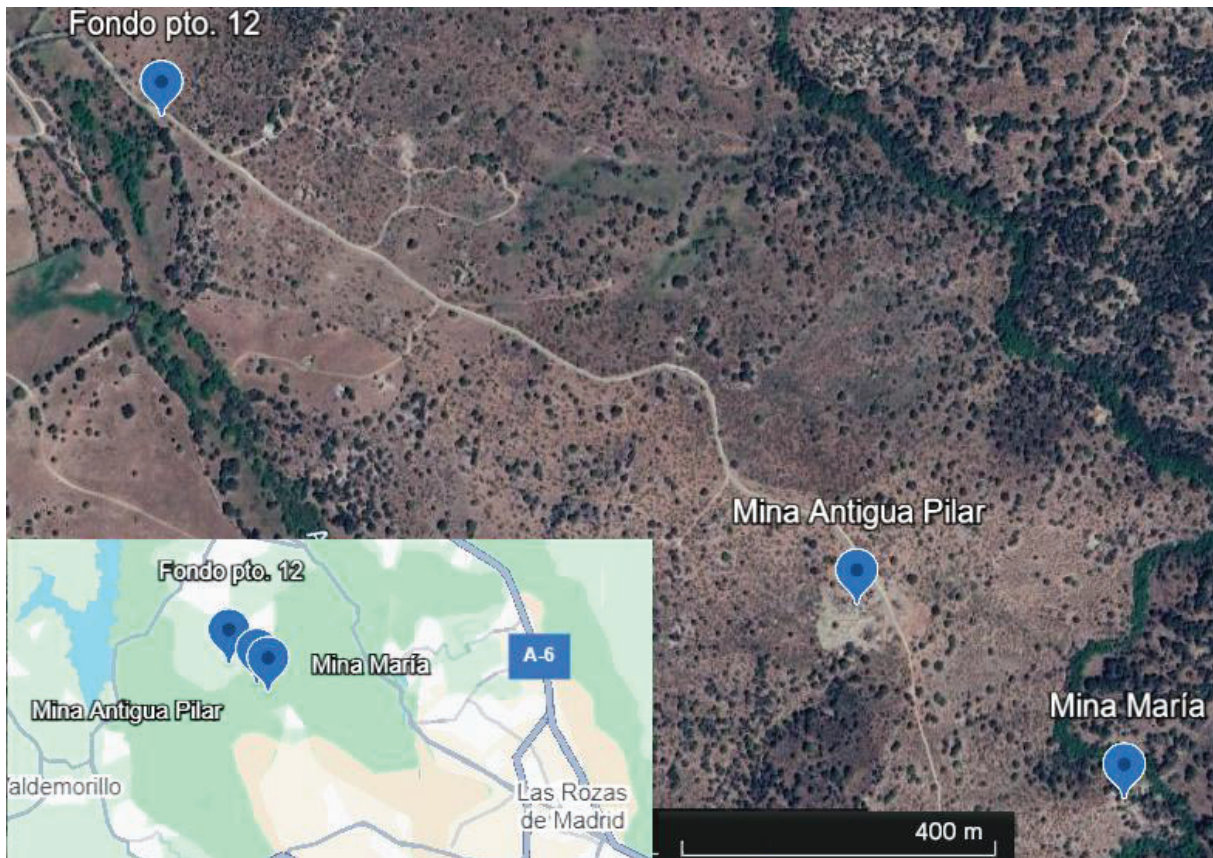


Figura 1. Localización geográfica de la zona de muestreo en relación con el municipio de Las Rozas de la comunidad de Madrid Fuente: Ortofotos de Google earth, esta imagen incluye datos de Airbus y el Inst. Geogr. Nacional, editada por el autor.

### 3.1.1. Geología de la zona.

El entorno geológico donde se localizan las antiguas explotaciones mineras de Colmenarejo, en el sector noroeste de la Comunidad de Madrid, se encuentra enmarcado dentro del Macizo Ibérico, específicamente en su unidad estructural conocida como la zona Centroibérica. Este sector está dominado por el batolito granítico de la Sierra de Guadarrama, una gran intrusión ígnea de edad hercínica (Carbonífero Superior, ~320–300 Ma), compuesta mayoritariamente por granitos biotíticos de dos micas y flanqueada localmente por ortogneises y migmatitas (Villaseca et al., 1999; Bea, 2004; Villaseca, Orejana, & Pérez-Soba, 2012). La evolución tectónica post-intrusiva generó una red de fracturas y zonas de cizalla con orientación predominante NNE–SSO, que facilitaron la circulación de fluidos hidrotermales enriquecidos en metales (Martínez-Catalán et al., 2004). (Figura 2).

Como resultado de estos procesos, se desarrollaron filones de cuarzo con mineralización de sulfuros metálicos, principalmente calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ) y, en menor proporción, galena ( $\text{PbS}$ ). La exposición a procesos de meteorización y oxidación superficial generó una abundancia de minerales secundarios, como malaquita  $[\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2]$ , azurita  $[\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2]$ , crisocola  $[(\text{Cu},\text{Al})_2\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$ , cuprita ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) y torbernita  $[\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$  (IGME, 1981; García-Guinea et al., 1998; Lottermoser, 2010).

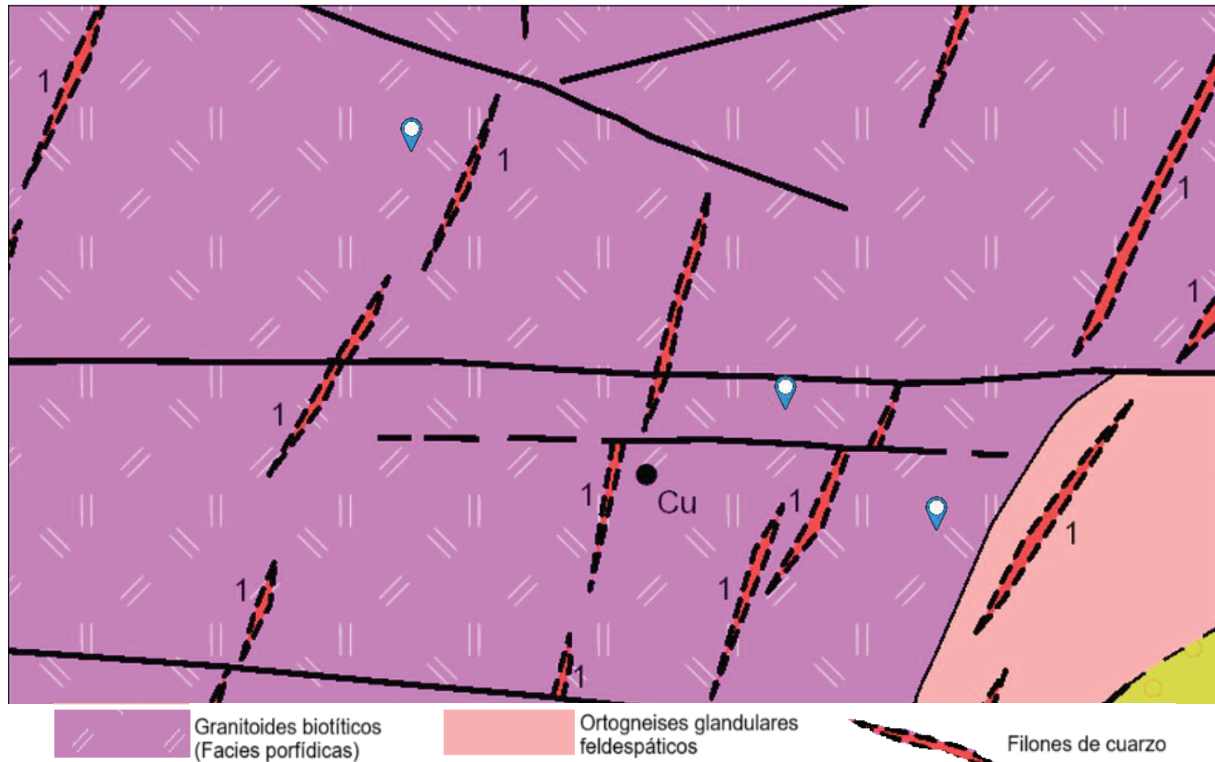


Figura 2. Mapa geológico simplificado del área de Colmenarejo (Madrid), mostrando las localizaciones de la Antigua Mina Pilar, Mina María y punto de fondo. Fuente: Instituto Geológico y Minero de España (IGME, 2024). Mapa geológico de España. MAGNA 1:50.000, visualizado en ArcGIS Online. Editado por el autor.

El proceso de mineralización en esta región está estrechamente vinculado a la circulación de fluidos hidrotermales generados durante la consolidación del plutón granítico. Estos fluidos, con una composición compleja y rica en elementos metálicos como cobre (Cu), uranio (U) y hierro (Fe), se originaron tanto a partir del magma intrusivo como por interacción con aguas de antiguos sedimentos paleozoicos y acuíferos profundos (Boyle, 1982; Cuney, 2009). A lo largo de su migración, los fluidos circularon por sistemas de fracturas, diaclasas y planos de cizalla, disolviendo componentes de las rocas encajantes y transportando los elementos mineralizantes.

La precipitación de los minerales se produjo cuando variaron las condiciones de temperatura, presión o química del medio, favoreciendo la formación de filones de cuarzo con sulfuros metálicos. En este contexto, los radioelementos presentan un comportamiento diferenciado: el uranio (U), mucho más soluble que el torio (Th) en

condiciones oxidantes, puede mobilizarse en forma de complejos de uranilo ( $\text{UO}_2^{2+}$ ) a través de fracturas y diaclasas. Posteriormente, cambios en las condiciones físico-químicas, como el enfriamiento de los fluidos o la transición a ambientes reductores, favorecen su precipitación e inmovilización en asociaciones con sulfuros o minerales secundarios de alteración. El torio, por su baja movilidad hidrotermal, tiende a permanecer retenido en la roca encajante o en minerales accesorios resistentes, por lo que en los depósitos hidrotermales suele observarse una relación  $\text{U} \gg \text{Th}$  en actividad (Cuney & Kyser, 2009; García-Guinea et al., 1998). En fases posteriores, la oxidación meteórica de los sulfuros generó minerales secundarios de alteración, que hoy en día pueden observarse en las zonas superficiales de las antiguas minas y sus escombreras, constituyendo un rasgo clave para la interpretación de los procesos geoquímicos post-mineros (Lottermoser, 2010; Fernández-Caliani et al., 2009).

En síntesis, Colmenarejo presenta una gran variedad de rocas y minerales vinculados a procesos hidrotermales y post-mineros, asociados al batolito granítico hercínico de la Sierra de Guadarrama. Este marco geológico explica la coexistencia de elementos mayoritarios, metales pesados, trazas y radioelementos (U y Th) en los suelos actuales, y justifica la necesidad de su caracterización físico-química y mineralógica.

*Tabla 1. Principales especies minerales presentes en las mineralizaciones hidrotermales de Colmenarejo (Madrid), se elabora a partir de: La minería histórica en Colmenarejo. "Antigua Pilar" y otras minas. Edición digital, revisada y ampliada – 2023.*

Grupo	Mineral	Fórmula química	Rocas o contexto geológico asociado
Sulfuros	Calcopirita	$\text{CuFeS}_2$	Filones hidrotermales en fracturas del granito
	Bornita	$\text{Cu}_5\text{FeS}_4$	Zonas ricas en cobre dentro de filones de cuarzo
	Calcosina	$\text{Cu}_2\text{S}$	Zonas enriquecidas en cobre; transición entre sulfuros y óxidos
	Covelina	$\text{CuS}$	Alteración secundaria de calcosina en zonas de oxidación
	Arsenopirita	$\text{FeAsS}$	Asociada a sulfuros de cobre en granito y ortogneis alterado
Óxidos / Hidróxidos	Cuprita	$\text{Cu}_2\text{O}$	Zonas de oxidación en la parte superior de vetas
	Tenorita	$\text{CuO}$	Superficies meteorizadas de vetas de cobre
	Heterogenita	$\text{CoO}(\text{OH})$	Lateritas y zonas de lixiviación en fracturas
Carbonatos	Malaquita	$\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$	Producto de oxidación de calcopirita en escombreras y vetas alteradas
	Azurita	$\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$	Ambientes de oxidación secundaria; asociada a malaquita
	Siderita	$\text{FeCO}_3$	Zonas de reducción en contacto con filones hidrotermales
Fosfatos / Arseniats	Torbernita	$\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	Formación secundaria en zonas graníticas fracturadas con uranio
	Zeunerita	$\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 10\text{-}12\text{H}_2\text{O}$	Sustituye a torbernita en ambientes con arsénico

Grupo	Mineral	Fórmula química	Rocas o contexto geológico asociado
	Agardita	$(\text{REE,Ca})\text{Cu}_6(\text{AsO}_4)_3(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Vetas de cobre arsenical en rocas graníticas
	Farmacosiderita	$\text{KFe}_4(\text{AsO}_4)_3(\text{OH})_4 \cdot 6\text{-}7\text{H}_2\text{O}$	Alteración de arsenopirita y otros arseniatos en vetas
	Mixita	$\text{BiCu}_6(\text{AsO}_4)_3(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Arseniato hidratado asociado a oxidación de sulfuros
	Olivenita	$\text{Cu}_2\text{AsO}_4\text{OH}$	Producto de oxidación de arsenopirita en ambientes secos
Sulfatos	Calcantita	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Formación superficial efímera en zonas húmedas de oxidación
Silicatos	Cuarzo	$\text{SiO}_2$	Relleno principal de filones hidrotermales
	Clorita	$(\text{Mg,Fe})_5\text{Al}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	Producto metamórfico asociado a alteración hidrotermal en granito
	Crisocola	$(\text{Cu,Al})_2\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Mineral secundario en zonas de oxidación y meteorización

La información contenida en esta tabla de mineralogía de las minas Antigua Pilar y María (Tabla 1), situadas en Colmenarejo (Comunidad de Madrid), se realiza con base en la información recopilada en La minería histórica en Colmenarejo. “Antigua Pilar” y otras minas (2023), que refleja la compleja historia geológica de la zona y su potencial influencia en la movilidad de elementos como el uranio y el arsénico en el ecosistema.

La zona de estudio se divide en tres áreas de muestreo, seleccionadas estratégicamente para que sean representativas del impacto generado por las actividades mineras previas (Figura 1), las cuales se describen brevemente a continuación:

- **Mina “Antigua Pilar”.** Esta mina fue la explotación más significativa del distrito minero de Colmenarejo. Registrada oficialmente en 1896, comenzó sus labores extractivas con mayor intensidad a partir de 1902, manteniéndose activa hasta 1909. La actividad minera consistió en la explotación de un filón de cuarzo con mineralización principal de calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ), mediante una infraestructura compuesta por varios pozos, galerías y labores en profundidad. Se excavaron hasta 62 metros de profundidad. Durante su etapa productiva, se extrajeron aproximadamente 528 toneladas de mineral, lo cual refleja una explotación de escala media (Figura 3).
- **“Mina María”.** Se sitúa a poca distancia al este de la mina Antigua Pilar, fue una explotación de menor envergadura, centrada en un filón paralelo de características similares. Las labores mineras fueron más limitadas y consistieron principalmente en una trinchera superficial y una pequeña calicata (pozo de reconocimiento) que seguía la mineralización visible. Los estudios geológicos existentes indican que la mina María comparte el mismo contexto estructural y temporal que la mina Antigua Pilar, enmarcándose en el evento

hidrotermal hercínico del Carbonífero. Hay registros donde destaca que los minerales primarios observados en la mina María, incluyen restos de calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ) y pequeñas cantidades de galena ( $\text{PbS}$ ), aunque lo más notable es la abundancia de minerales secundarios de cobre, como la malaquita [ $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ ], la crisocola [ $(\text{Cu,Al})_2\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ] y la cuprita ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), resultado de la alteración de sulfuros expuestos a condiciones meteóricas.

- **Punto de control o de referencia (fondo).** Se establece un punto de control al NW de la Antigua mina Pilar, en un área sin influencia de las actividades mineras.

Las características de mina Antigua Pilar y María se resumen en la tabla 2.

*Tabla 2. Comparativa de Antigua mina Pilar y Mina María (elaborado a partir de García Ruiz & López Jiménez, 2023)*

Aspecto	Mina Antigua Pilar	Mina María
Periodo de actividad principal	1902–1909	Finales del siglo XIX o principios del XX, sin continuidad documentada
Tipo de explotación	Filón de cuarzo con mineralización de sulfuros metálicos (cobre)	Explotación menor sobre filón de cuarzo, en trinchera y calicata superficial
Profundidad alcanzada	Hasta 62 metros	Explotación superficial sin desarrollo en profundidad
Producción estimada	Aprox. 528 toneladas de mineral (principalmente calcopirita)	Producción no documentada, posiblemente testimonial
Minerales primarios	Calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ), cuarzo ( $\text{SiO}_2$ )	Calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ), cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ), restos de galena ( $\text{PbS}$ )
Minerales secundarios	Malaquita ( $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ ), azurita ( $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ ), torbernita ( $\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ )	Malaquita ( $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ ), crisocola ( $(\text{Cu,Al})_2\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ), cuprita ( $\text{Cu}_2\text{O}$ )
Contexto geológico	Batolito granítico hercínico con fracturación post-orogénica (Carbonífero Superior)	Batolito granítico hercínico con fracturación post-orogénica (Carbonífero Superior)
Origen de la mineralización	Hidrotermal post-orogénico, asociado a circulación de fluidos en fracturas de orientación NNE–SSO	Hidrotermal, con fuerte componente de alteración supergénica en zona de oxidación superficial

El entorno geológico de la zona, compuesto por ortogneises, granitos y pegmatitas, influye directamente en la disponibilidad de elementos traza y radioelementos naturales, principalmente U y Th (Bea, 2004; Villaseca et al., 1999). La alteración supergénica de los minerales presentes en estas litologías, junto con procesos de lixiviación y transporte, favorece la liberación y movilidad de dichos elementos en los suelos superficiales (Fernández-Caliani et al., 2009; Lottermoser, 2010). Según la IAEA (2010) y UNSCEAR (2008), la distribución geoquímica de U y Th en medios superficiales está fuertemente condicionada por las características mineralógicas y texturales del sustrato, lo que en Colmenarejo resulta clave para comprender la

composición de los suelos potencialmente impactados por la actividad minera histórica.

En la figura 3 se muestran dos fotografías del aspecto actual de ambas minas.



*Figura 3. En la parte izquierda una panorámica de la mina Antigua Pilar y en la parte inferior derecha se observa la mina María. Fuente: Chamorro Villanueva et al. (2023, p. 50-69).*

### **3.2. Muestreos**

Para el análisis geoquímico de suelos asociados a la actividad minera, se establecen un total de 12 puntos de muestreo estratégicamente distribuidos en el entorno de estudio (Figura 4). Los criterios de selección se basan en las diferentes características de las zonas alteradas por la actividad extractiva, la presencia visible de mineralizaciones secundarias, y la necesidad de establecer un punto de referencia ambiental no afectado. Las coordenadas UTM y geográficas de cada localización se presentan en la Tabla 3, cuya distribución fue la siguiente:

- 8 puntos se localizan en la zona de la mina Antigua Pilar (numerados del 1 al 8), seleccionados en función de la proximidad a labores mineras, escombreras y zonas con evidencias de alteración mineralógica superficial.
- 3 puntos corresponden a inmediaciones de la mina María (puntos 9 al 11), elegidos por su potencial para reflejar procesos de alteración en zonas con exposición limitada, pero mineralización visible.
- 1 punto de control (fondo) denominado punto 12, se ubica alejado de las áreas mineras, en un entorno sin indicios de intervención antrópica y sirve como referencia de fondo ambiental.



Figura 4. Distribución de los puntos de muestreo en el entorno de la Mina Antigua Mina a la izquierda y Mina María a la derecha.

Tabla 3. Ubicación puntos de muestreo en coordenada UTM.

PUNTO	UTM_X	UTM_Y	LATITUD	LONGITUD
<b>MINA ANTIGUA PILAR</b>				
PUNTO 1	415755,3	4486911	40,52866	-3,99464
PUNTO 2	415776,5	4486904	40,5286	-3,99439
PUNTO 3	415762,8	4486942	40,52894	-3,99456
PUNTO 4	415819,7	4486943	40,52895	-3,99389
PUNTO 5	415809	4486962	40,52913	-3,99402
PUNTO 6	415748,1	4486861	40,52821	-3,99472
PUNTO 7	415738,3	4486879	40,52837	-3,99484
PUNTO 8	415736,9	4486899	40,52855	-3,99486
<b>MINA MARÍA</b>				
PUNTO 9	416159,1	4486643	40,52629	-3,98984
PUNTO 10	416154,7	4486637	40,52623	-3,98989
PUNTO 11	416145	4486637	40,52623	-3,99001
<b>PUNTO DE CONTROL - FONDO</b>				
PUNTO 12	414718	4487625	40,53498	-4,00698

Este diseño de muestreo permitió comparar las condiciones geoquímicas de los suelos directamente impactados por la actividad minera con un entorno no perturbado, facilitando el análisis de la dispersión de elementos y la evaluación de riesgos ambientales.

Las muestras de suelo recolectadas durante el estudio se clasificaron en dos categorías en función de su profundidad. Las correspondientes a la capa superficial se identifican con el prefijo "SS" se toman de la superficie del suelo hasta los 5 cm de

profundidad y se numeran del SS1 al SS12. Por su parte, las muestras extraídas de mayor profundidad se sacan desde los 10 cm del suelo hasta 50 cm de profundidad se denominan “SP” y abarcan la serie SP1 a SP12. Esta nomenclatura permite una organización clara y sistemática de las muestras para su posterior análisis comparativo.

En cada punto de muestreo se midió, a 1 m de altura, la *tasa de dosis equivalente ambiental  $H^*(10)$* , utilizando un equipo LAMSE multisonda modelo MS6020 con una sonda RD2 (Figura 5).

El procedimiento seguido fue el siguiente:

- Se eliminó la capa superficial del suelo con vegetación de unos 2 cm, retirando ramas, raíces superficiales y piedras (Figura 6a).
- Se fijó la cuadrícula metálica al suelo con un martillo (Figura 6b y 6c).
- Se extrajo de la muestra hasta una profundidad de 5 cm dentro del área delimitada por la cuadrícula (Figura 6d).
- Se embolsó y etiquetó la muestra para su posterior identificación en el laboratorio (Figura 6e).



Figura 5. Medida de la tasa de dosis equivalente ambiental  $H^*(10)$  con la sonda RD2 acoplada al equipo multisonda LAMSE modelo MS6020.

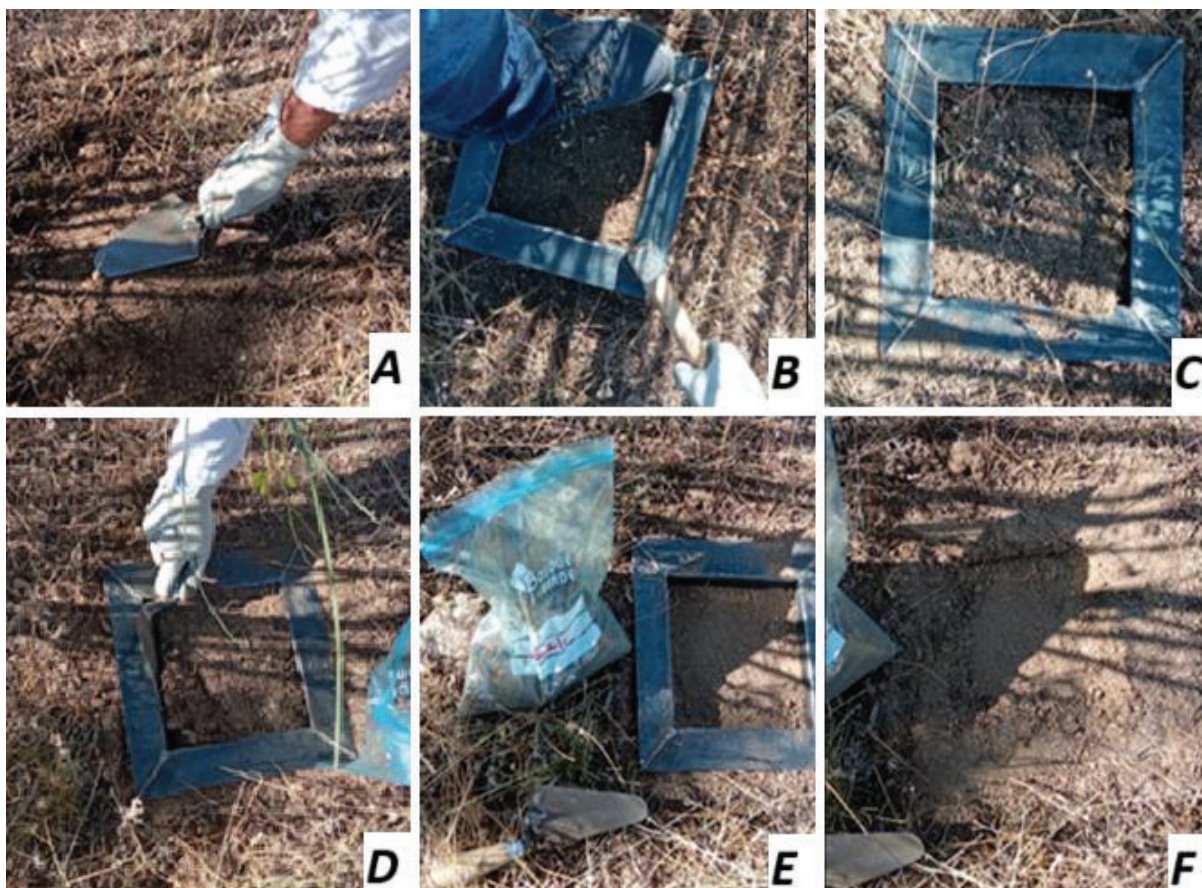


Figura 6. Diferentes etapas del proceso de toma de muestras de los suelos: a) se eliminó la capa superficial del suelo, b) se fijó la cuadrícula metálica de acero inoxidable de 20 cm x 20 cm x 5 cm, c) cuadrícula situada para la toma de muestra, d) se tomó la muestra de suelo hasta una profundidad de 5 cm, e) se embolsó la muestra de suelo, f) suelo tras realizar el muestreo superficial.

Las muestras de suelo profundo se extrajeron utilizando una barrena metálica de 100 cm. Esta herramienta cuenta con una escala en cm situada en uno de sus lados y una ranura de retención donde el material se acumula a medida que la barrena penetra en el terreno (Figura 7). Se extrajo 40 cm de muestra, desde la escala 10 cm de la barrena hasta los 50 cm.

Todas las muestras obtenidas fueron envasadas y etiquetadas para su análisis en el laboratorio.

### 3.3. Pretratamiento de las muestras

Las muestras de suelo fueron sometidas a un proceso de acondicionamiento que incluyó los siguientes pasos:



Figura 7. Barrena con la que se tomaron las muestras en profundidad.

- Tamizado:

Las muestras se secaron en el ambiente del laboratorio, y posteriormente se tamizaron con un tamiz DIN 4188 con malla de 2 mm, eliminando partículas gruesas como piedras y restos orgánicos (Figura 8).

- Secado:

Una vez tamizadas, las muestras se secaron a 65 °C durante 72 horas hasta obtener peso constante, en una estufa HOBERSAL modelo 2003741 (Figura 9).

Se separo una alícuota de la muestra para realizar análisis fisicoquímicos (pH, EC, etc.).

- Pesado:

Se determinaron los pesos de las muestras.

- Molienda:

Se utilizó un molino planetario FRITSCH Pulverisette 5 con bolas de acero inoxidable.

Se molturó una alícuota representativa de la fracción tamizada, mientras que el resto del material se conservó como muestra testigo para eventuales análisis complementarios (textura, repeticiones analíticas).

Las alícuotas seleccionadas se molturaron durante 6 minutos a 230 rpm (Figura 10).



*Figura 8. Tamizado de las muestras, indicándose antes (izquierda), y la muestra tamizada usada en el estudio (derecha).*



*Figura 9. Secado de las muestras de suelo.*

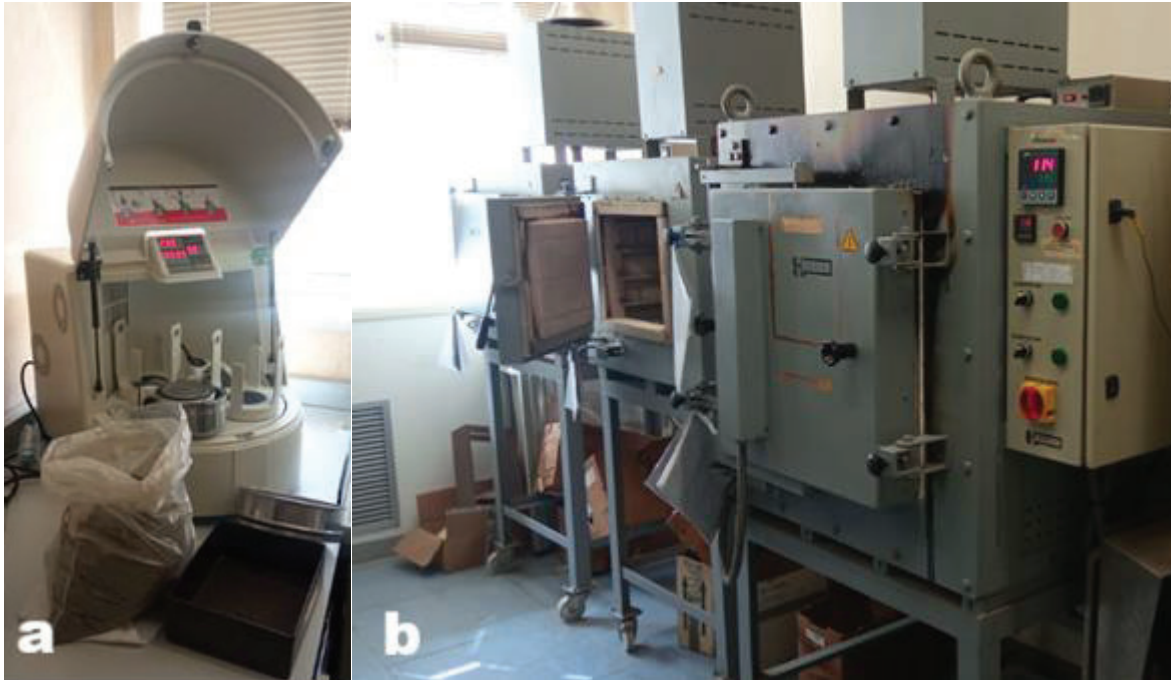


Figura 10. En la a.) el molino planetario FRITSCH Pulverisette 5., b.) horno de calcinación de los suelos en una mufla HOBERSAL a 450°C.

- Calcinación:

Se realizó en una mufla HOBERSAL modelo HD150PA a 450 °C durante 24 horas (Figura 10).

Tras la calcinación se determinó el peso de las cenizas obtenidas.

### 3.4. Técnicas de medida

#### 3.4.1. Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-MS) – Activation Laboratories Ltd. (Canadá)

A las muestras de suelo se les aplicó el procedimiento UT-6M del laboratorio Activation Laboratories Ltd. (Canadá), diseñado específicamente para medida de elementos mayoritarios y trazas en suelos combinado las técnicas de ICP-MS/OES. Este protocolo consiste en una digestión multietapa con cuatro ácidos (HF, HClO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub> y HCl) y en el análisis posterior mediante ICP-MS. La técnica permite determinar un amplio rango de elementos en concentraciones traza (mg kg<sup>-1</sup>), incluyendo metales pesados y elementos de interés ambiental. Sin embargo, algunos minerales refractarios (circón, monacita, rutilo, casiterita, gahnita o barita) no se disuelven completamente.

Para el análisis se mineralizaron unos 0,4 g de muestra, previamente molida con una granulometría menor a 100 micras.

### 3.4.2. Espectrometría de Emisión Óptica con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES) – Activation Laboratories Ltd. (Canadá)

De forma complementaria, las mismas muestras se analizan mediante ICP-OES, técnica adecuada para cuantificar elementos en concentraciones intermedias y mayoritarias ( $\text{mg kg}^{-1}$  a %).

Este método, aplicado tras la misma mineralización mediante digestión ácida multietapa (UT-6M), permite obtener resultados con alta precisión para metales pesados y elementos traza cuya concentración supera los límites óptimos de detección del ICP-MS.

### 3.4.3. Fluorescencia de Rayos X por Dispersión de Longitud de Onda (WDXRF) – CIEMAT (España)

El análisis de los óxidos mayoritarios ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{CuO}$ ) se realizó en el Laboratorio de Rayos X del CIEMAT (España) mediante un espectrómetro PANalytical AXIOS (Malvern-PANalytical)(Figura 11).

Las muestras se homogenizaron y se fundieron con tetraborato de litio y yoduro de litio al 20 %, obteniéndose perlas vítreas que se someten al análisis en el espectrómetro WDXRF.

El equipo cuenta con un tubo de rayos X de 4 kW con ánodo de rodio, cinco cristales analizadores (PX1, PE 002, LIF 200, Ge 111 y LIF 220), y detectores de flujo y centelleo, lo que asegura una amplia cobertura desde elementos ligeros (C) hasta pesados (U).



Figura 11. Espectrómetro secuencial PANalytical AXIOS

## 3.5. Control de calidad

### Elementos mayoritarios y trazas

Los análisis químicos de las muestras de suelos superficiales, profundos, calcinados y patrón se realizaron en laboratorios acreditados. En el caso de los elementos traza y metales pesados se aplica el procedimiento UT-6M en el laboratorio Activation Laboratories Ltd. (Canadá), que combina digestión multietapa con cuatro ácidos y análisis mediante ICP-MS e ICP-OES.

El control de calidad de estas técnicas se asegura mediante la inclusión de blancos analíticos cada 5 muestras, la utilización de materiales de referencia certificados (MRC) y la realización de réplicas periódicas. En el Anexo 11 se indican los resultados del control de calidad realizado por el laboratorio en las medidas de estas muestras.

Los óxidos mayoritarios se determinaron en el Laboratorio de Rayos X del CIEMAT (España) mediante WDXRF. La calidad del análisis se garantiza a través de la homogeneización y fusión de las muestras para la obtención de perlas vítreas estables, junto con la calibración periódica del espectrómetro PANalytical AXIOS y la repetición de mediciones que aseguran la reproducibilidad de los resultados.

### **Comparaciones**

Con el objetivo de comprobar la coherencia entre técnicas, se comparan los resultados obtenidos por ICP-MS, ICP-OES y XRF en elementos seleccionados (p. ej., S, Ca, Fe, Cu). Se observa una alta correlación lineal entre métodos, con coeficientes de determinación ( $R^2$ ) cercanos a la unidad, pendientes próximas a 1 y ordenadas nulas, lo que demuestra la fiabilidad de los resultados. En el Anexo 9 se indican gráficas con los ajustes lineales obtenidos entre las técnicas y en el Anexo 10 un T-set entre ICP-XRF para comprobar que son consistentes los resultados.

### **Procedimiento general de Garantía de calidad**

El control de calidad aplicado en este trabajo se fundamenta en:

- El uso sistemático de blancos, réplicas y materiales de referencia certificados (MRC).
- Comparación entre técnicas de métodos de análisis (ICP-MS, ICP-OES, WDXRF).
- La aplicación de protocolos de preparación de muestras que reducen errores sistemáticos y aseguran homogeneidad.
- Participación en ejercicios de intercomparación.

De este modo, los resultados analíticos obtenidos en este TFM se consideran fiables, reproducibles y representativos de las concentraciones reales presentes en los suelos estudiados. Además, insistir que los laboratorios ACTLABS están acreditados para la medida de elementos mayoritarios y trazas en suelos por ICP-MS e ICP-OES.

### **3.6. Índices de contaminación y de toxicidad.**

Para la evaluación del nivel de contaminación y el riesgo ecológico asociado en las muestras de suelo, se aplicaron diferentes índices geoquímicos ampliamente utilizados en estudios ambientales:

- **Factor de contaminación**  $i$  en una muestra  $j$  ( $CF_{ij}$  = “Contamination Factor”, en inglés) ecuación 1, y grado de contaminación medio por muestra  $j$  ( $MCD_j$  = Mean Contamination Degree) ecuación 2. Estos índices fueron propuestos por Hakanson (1980), y permiten evaluar el grado acumulación de un elemento en un suelo o sedimentos, en relación con su valor de fondo.

$$CF_{ij} = \frac{C_{ij}}{C_{i,fondo}} \quad (1)$$

$$MCD_j = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n CF_{ij} \quad (2)$$

- **Riesgo Ecológico Potencial individual** de un elemento  $i$  ( $E_r^i$ ) y **Riesgo Ecológico Potencial total** ( $RI$  = Risk Index): índices propuestos por Håkanson (1980) que permiten cuantificar el riesgo ecológico considerando la toxicidad específica de cada elemento y la suma acumulada en la muestra.

$$E_r^i = T_r^i * CF_i \quad (3)$$

$$RI = \sum_{i=1}^n E_r^i \quad (4)$$

Para este estudio se utilizaron los factores de respuesta tóxica estándar de Håkanson (1980): As = 10, Cd = 30, Cr = 2, Cu = 5, Ni = 5, Pb = 5, Zn = 1.

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1. Parámetros fisicoquímicos y mineralogía

En la presente sección se analizan los principales parámetros fisicoquímicos de los sedimentos superficiales, incluyendo pH, conductividad eléctrica (CE), potencial de oxidación-reducción (ORP), temperatura y el potencial redox corregido (Eh). Estos indicadores están muy relacionados con las condiciones geoquímicas del entorno, las cuales influyen directamente en la especiación, movilidad y biodisponibilidad de metales y radionúclidos presentes en los suelos de la zona.

La Figura 12 muestra la variación de pH, CE y Eh en los diferentes puntos de muestreo. Se observa una ligera tendencia a que el pH de los suelos superficiales sea inferior al de los profundos, lo cual resulta esperable dado que en superficie la meteorización de minerales y sulfuros es más intensa.

De forma particular, la muestra SS5 presenta valores claramente atípicos, con pH muy ácido ( $\approx 4,5$ ), Eh elevado ( $> 580$  mV) y CE superior a  $400 \mu\text{S}/\text{cm}$ . Este comportamiento indica un medio fuertemente oxidante y acidificado, asociado a la oxidación de sulfuros, probablemente de la covelina (CuS) identificada en la fase cristalina de esta muestra. Dicho proceso puede representarse por la reacción (Evangelou, 1995; Nordstrom, 2011):



La liberación de protones acidifica el medio, mientras que el  $\text{Cu}^{2+}$  en disolución se hidroliza generando hidróxidos insolubles y protones adicionales:



donde (aq) significa que el ion está en disolución acuosa. Esto explica la retroalimentación oxidativa que eleva tanto la acidez como el potencial redox en SS5.

La Figura 13 presenta la distribución de minerales principales (cuarzo, feldespato potásico, plagioclasa, micas y covelina) en las muestras SS1–SS12. Se observa un predominio de cuarzo (25–48 %), feldespato potásico (18–35 %) y plagioclasas (20–30 %), acompañados de micas en proporciones variables ( $\approx$  5–25 %). En la muestra S5 se detecta la presencia significativa de covelina ( $\approx$  20 % de la fase cristalina), ausente en el resto de los suelos. Esta singularidad mineralógica coincide con la anomalía geoquímica observada en sus parámetros fisicoquímicos, ya que la oxidación de sulfuros genera condiciones de acidez y alta conductividad eléctrica.

Los minerales mayoritarios identificados (cuarzo, feldespatos y plagioclasas) son típicos de los suelos derivados de granitos en la Sierra de Guadarrama, donde afloran rocas graníticas y granodioríticas (Streckeisen, 1974; García-Ruiz & López-Jiménez, 2023). Cabe señalar que en las muestras de suelo profundo (SP) no se efectuaron análisis mineralógicos.

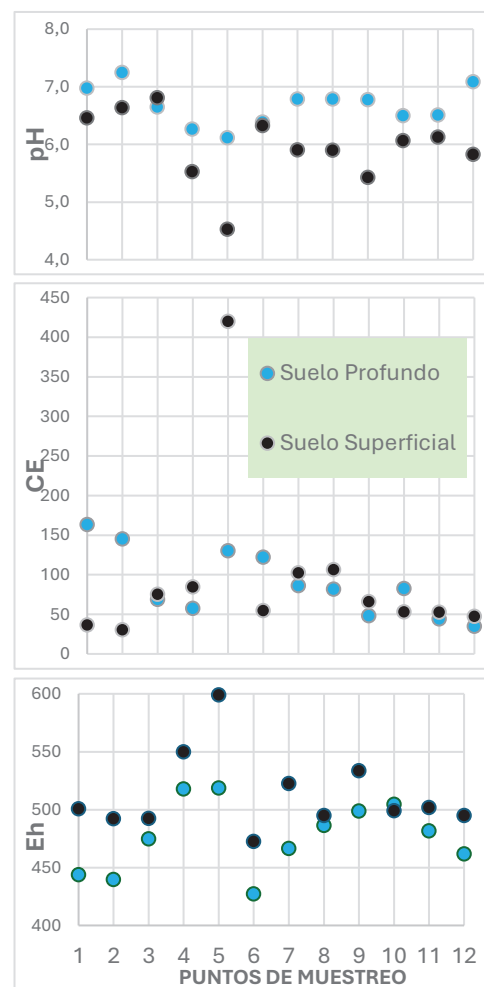


Figura 12. parámetros fisicoquímicos; suelo superficial vs suelo profundo

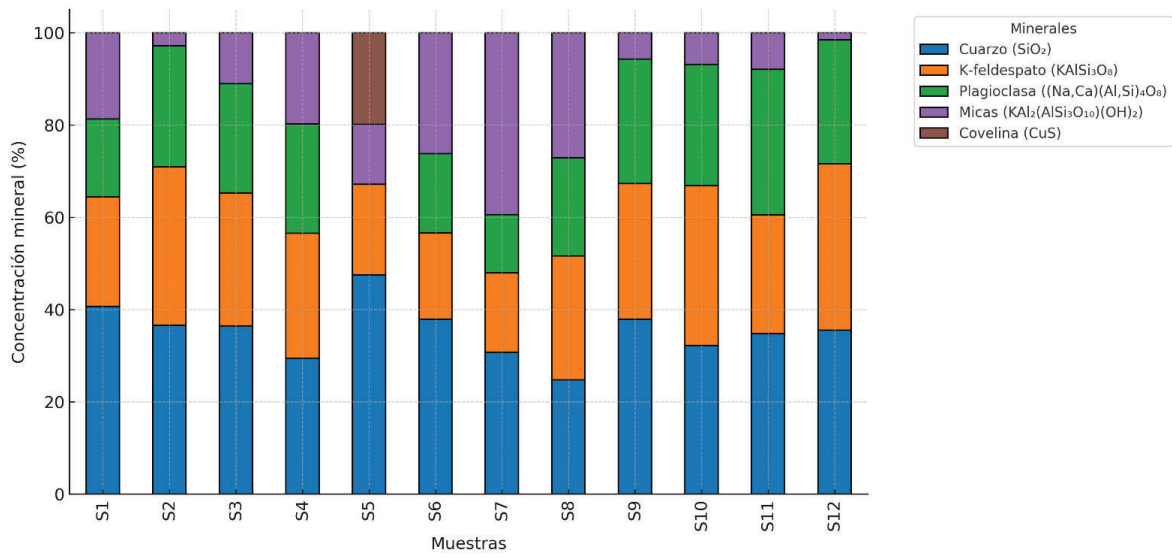


Figura 13. Concentración de Minerales por Muestra en suelo superficial.

### Clasificación mineralógica

En base de la clasificación petrográfica se elaboró a partir de la tabla (Anexo1), de porcentajes cristalinos (muestras SS1–SS12), que incluye las principales fases identificadas:

Q = cuarzo

A = feldespatos potásicos (microclina, microclina intermedia, ortoclasa, sanidina).

P = plagioclasas (albitas y variantes sódico-cálcicas), micas (muscovita, fengita) y minerales accesorios (p. ej. covelina).

Con el fin de comparar la composición relativa entre muestras, los valores Q, A y P se normalizan al 100 % del subtotal (Q+A+P) en cada caso. A partir de los porcentajes normalizados (Q', A', P'), se aplica el criterio recomendado por la Subcomisión de la IUGS para la Sistemática de Rocas Ígneas: La condición para clasificar como granitoides es  $20 \% \leq Q' \leq 60 \%$ . Se calcula la proporción de plagioclasa dentro del total de feldespatos:

$$PF = \frac{P'}{A'+P'} \quad (9)$$

Clasificación según PF:

PF < 10 % → Alkali-feldspar granite

65 % ≤ PF < 90 % → Granodiorita

10 % ≤ PF < 65 % → Granito

PF ≥ 90 % → Tonalita

Q' > 60 % → fuera del campo granito–granodiorita → roca cuarzosa félsica.

La Tabla 4 sintetiza los minerales dominantes, la clasificación IUGS QAP y las principales observaciones para cada muestra. La mayoría de las muestras (SS1, SS2, SS3, SS4, SS6, SS7, SS8, SS9, SS10, SS11 y SS12) se clasifican como granitos típicos, con asociaciones dominadas por cuarzo, feldespato potásico y plagioclasas, acompañadas en varios casos de micas y filosilicatos. La muestra SS4 se sitúa cerca del límite granítico, pero mantiene  $PF \approx 57\%$ , por lo que sigue en el campo del granito. SS6 refleja la influencia de filosilicatos secundarios, mientras que SS7 contiene enstatita como mineral accesorio máfico

Tabla 4. Clasificación mineralógica de los puntos

Muestra	Minerales dominantes ( $\geq 10\%$ )	Clasificación IUGS (QAP)	Observaciones
SS1	Cuarzo, Feldespato K, Plagioclasa, Mica	Granito	Asociación típica de rocas graníticas, con cuarzo abundante y micas secundarias.
SS2	Cuarzo, Feldespato K, Plagioclasa, Muscovita	Granito	Mayor proporción de feldespato potásico, dentro del campo granítico.
SS3	Cuarzo, Feldespato K, Plagioclasa sódica, Muscovita	Granito	Plagioclasa sódica presente, pero $PF < 65\%$ $\Rightarrow$ sigue en campo granítico.
SS4	Cuarzo, Feldespato K, Plagioclasa	Granito	Relación feldespatos equilibrada, pero $PF \approx 57\%$ $\Rightarrow$ aún granito, no granodiorita.
SS5	Cuarzo, Feldespato K, Mica, Covelina (CuS)	Fuera ( $Q > 60\%$ )	Clasificación QAP no aplica: cuarzo 71%. Se designa como "cuarzoso félsico con sulfuros".
SS6	Cuarzo, Feldespato K, Plagioclasa, Micas/Filosilicatos	Granito	Presencia de filosilicatos secundarios, pero composición granítica clara.
SS7	Cuarzo, Feldespato K, Plagioclasa, Muscovita, Enstatita	Granito	Asociación granítica con accesorio máfico (enstatita).
SS8	Cuarzo, Feldespato K, Plagioclasa sódica, Muscovita	Granito	$PF \approx 44\%$ $\Rightarrow$ dentro del campo granítico.
SS9	Cuarzo, Feldespato K, Plagioclasa	Granito	Asociación félsica clásica, bien dentro del campo granítico.
SS10	Cuarzo, Feldespato K, Plagioclasa, Muscovita	Granito	Aunque $P > A$ , $PF \approx 51\%$ $\Rightarrow$ sigue siendo granito según IUGS.
SS11	Cuarzo, Feldespato K, Plagioclasa, Mica (phengita)	Granito	Asociación granítica con filosilicato férrico accesorio.
SS12	Cuarzo, Feldespato K (intermedio), Plagioclasa, Mica	Granito	Similar a SS1, con microclina intermedia; base litológica granítica.

La Figura 14 muestra la ubicación de las muestras en el diagrama ternario QAP (IUGS). En el gráfico, los nombres se han simplificado, representando los suelos

superficiales únicamente con la letra S, a fin de facilitar la visualización y lectura de los campos. Todas las muestras, salvo S5, se concentran en el campo granítico, confirmando que los suelos analizados reflejan la litología granítica característica del batolito de la Sierra de Guadarrama (Villaseca, Orejana, & Pérez-Soba, 2012). Este resultado respalda la coherencia entre la mineralogía observada y la geología regional descrita para Colmenarejo.

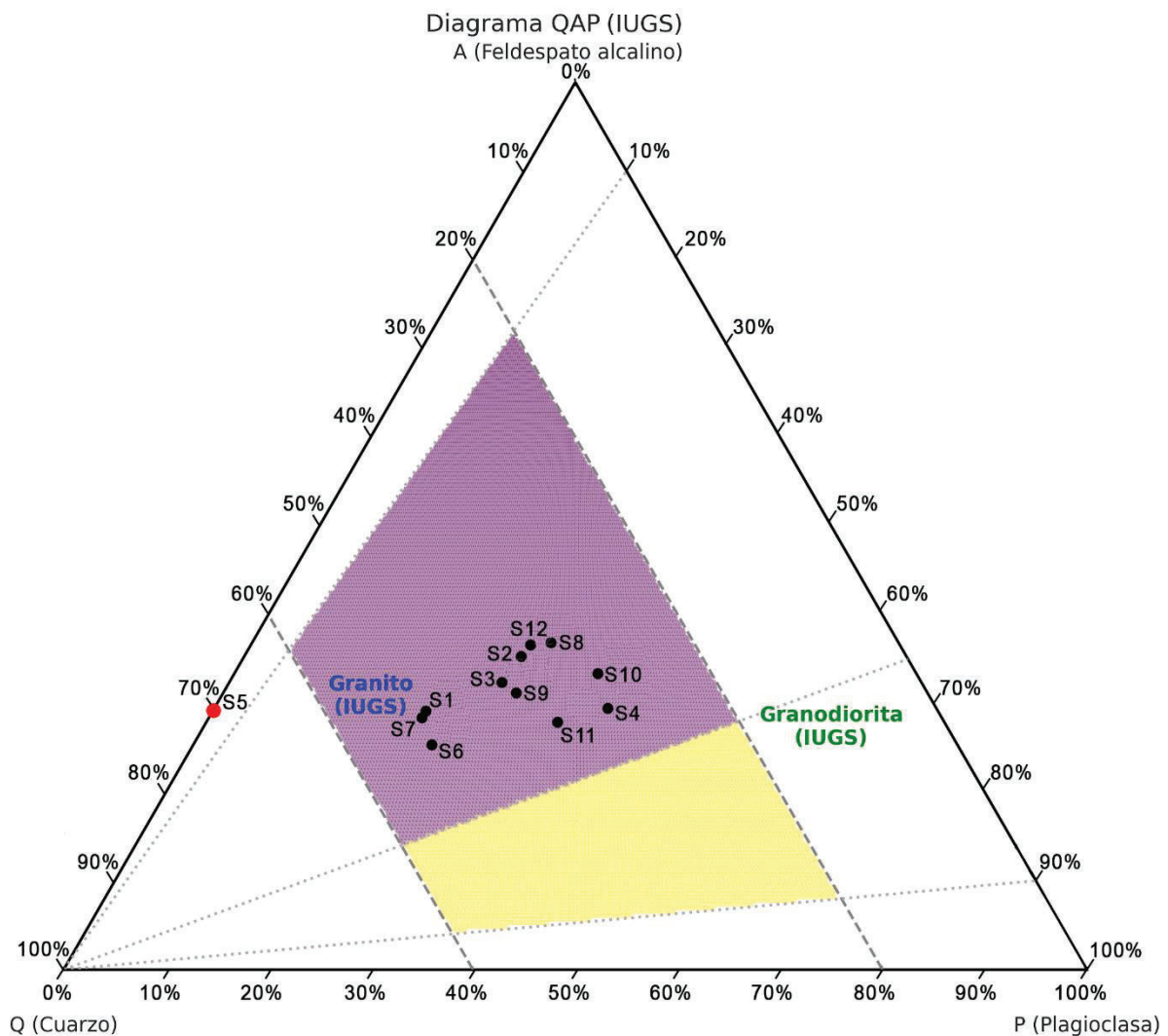


Figura 14. Diagrama QAP (IUGS; Streckeisen, 1974; Le Bas & Streckeisen, 1991) con campos de granito y granodiorita.

En general, las muestras SS1–SS12 se sitúan en el campo granítico, caracterizadas por asociaciones típicas de cuarzo, feldespato potásico y plagioclasas, acompañadas en varios casos de micas. La muestra SS4, aunque dominada por cuarzo y feldespato alcalino con menor participación de plagioclasa, se mantiene igualmente dentro del campo granítico con un  $PF \approx 57\%$ . La muestra SS6 refleja la influencia de filosilicatos secundarios, coherente con procesos de alteración post-minera, mientras que SS7 incorpora enstatita como mineral accesorio máfico. El caso crítico corresponde a SS5, que queda fuera de la clasificación granito–granodiorita por su exceso de cuarzo ( $Q' \approx 71\%$ ); esta se describe como una roca cuarzosa félsica con sulfuros, donde la

presencia de covelina (CuS) explica tanto las anomalías geoquímicas asociadas al cobre como la acidificación extrema observada en sus parámetros fisicoquímicos.

## 4.2. Elementos mayoritarios

En la Tabla 5, se presentan los parámetros estadísticos de las concentraciones de elementos mayoritarios en los suelos analizados, diferenciando entre suelos superficiales (SS) y profundos (SP). En Mina Antigua Pilar los valores de Si (22,5–24,1 %) y Al (6,9–7,1 %) son consistentes con los rangos típicos reportados para granitos hercínicos de la Sierra de Guadarrama, donde el Si se sitúa en torno a 25–35 % y el Al en torno a 6–8 % en peso (Villaseca, Orejana, & Pérez-Soba, 2012; Deer, Howie, & Zussman, 1992; Nesse, 2012). El punto de fondo (P12, Tabla 7) confirma esta coherencia (Si  $\approx$  27,5–28,1 %; Al  $\approx$  7,3–7,8 %), lo que demuestra que las variaciones observadas en los suelos de mina no responden a diferencias litológicas, sino a procesos de alteración superficial.

Tabla 5. Descripción estadística de las concentraciones (%) de elementos mayoritarios en los suelos superficiales y profundos en la Mina Antigua Pilar.

Mina Antigua Pilar									
Suelo Superficial	Promedio	Mediana	SD	SD-Media	P95	P5	Máx	Min	Rango%
Si	22,5	23,4	4,00	1,42	26,9	16,5	27,2	16,2	49,0
Al	6,88	6,67	0,66	0,23	7,85	6,18	7,88	6,09	26,0
Ca	0,82	0,85	0,21	0,08	1,11	0,53	1,19	0,50	83,8
Fe	3,85	3,62	0,93	0,33	5,02	2,81	5,09	2,66	63,2
K	2,09	1,84	0,68	0,24	3,12	1,44	3,37	1,36	96,3
Na	0,98	0,91	0,34	0,12	1,45	0,57	1,57	0,52	107
S	0,33	0,14	0,51	0,18	1,17	0,02	1,54	0,02	466
Cu	1,55	1,05	1,00	0,35	3,22	0,88	3,58	0,88	174
Suelo Profundo	Promedio	Mediana	SD	SD-Media	P95	P5	Máx	Min	Rango%
Si	24,1	25,6	3,46	1,22	27,7	19,1	28,6	18,9	40,4
Al	7,07	7,14	0,44	0,15	7,50	6,41	7,51	6,23	18,1
Ca	1,00	0,82	0,51	0,18	1,82	0,72	2,22	0,71	150
Fe	2,96	2,51	1,06	0,37	4,60	2,01	4,62	1,97	89,4
K	2,00	1,77	0,55	0,20	2,89	1,59	3,19	1,58	80,3
Na	1,33	1,41	0,38	0,14	1,81	0,84	1,84	0,83	75,8
S	0,15	0,18	0,09	0,03	0,25	0,02	0,27	0,02	171
Cu	0,81	0,71	0,69	0,24	1,80	0,10	2,11	0,10	247

En contraste, los elementos Fe y Cu muestran anomalías claras en los suelos superficiales: el Fe alcanza hasta 5,1 % ( $\approx$  51 000 mg/kg) y el Cu hasta 3,6 % ( $\approx$  36 000 mg/kg), mientras que en los profundos los promedios descienden a Fe  $\approx$  3,0 % y Cu  $\approx$  0,8 % ( $\approx$  8 000 mg/kg). En el punto de fondo (P12), el Fe se sitúa entre 1,8–2,2 % y el Cu en apenas 10–18 mg/kg, valores que son comparables a los reportados en

suelos no impactados en España, donde las concentraciones de Cu se encuentran mayoritariamente por debajo de 20 mg/kg (99,9 % < 52 mg/kg) y el Fe presenta contenidos típicos de  $\approx 19\ 800\text{--}21\ 600$  mg/kg (1,9–2,2 %) (Kabata-Pendias, 2011; Alloway, 2013; Micó, 2007; Fernández et al., 2008). El S alcanza más del 1 % en algunos suelos superficiales (SS4, SS5), pero se mantiene entre 0,02–0,27 % en los profundos y es prácticamente nulo en el fondo (0,01–0,02 %). Esta diferencia entre Cu y S responde a su movilidad contrastada: el S se libera en forma de sulfato, altamente soluble y lixiviable, mientras que el Cu tiende a inmovilizarse en fases secundarias relativamente estables en ambientes meteóricos, como carbonatos (malaquita, azurita), óxidos (cuprita) y fosfatos (torbernita). Este comportamiento, ampliamente descrito en contextos post-mineros (Lottermoser, 2010; Fernández-Caliani et al., 2009), explica por qué los suelos de la Mina Antigua Pilar presentan un enriquecimiento residual en Cu, mientras que el S se pierde progresivamente por lixiviación.”

Este proceso se manifiesta especialmente en la muestra SS5, donde se identificó mineralógicamente covelina (~20 %) y se registraron parámetros fisicoquímicos extremos (pH  $\approx 4,5$ , Eh > 580 mV y CE > 400  $\mu\text{S/cm}$ ). En conjunto, la diferencia SS $\gg$ SP en Cu y S, junto con los valores bajos en el punto de fondo, confirma que las anomalías tienen un origen antrópico vinculado a la actividad minera y no a la litología original.

En la Tabla 6 se presentan los parámetros estadísticos de las concentraciones de elementos mayoritarios en los suelos de la Mina María, diferenciando entre suelos superficiales (SS) y profundos (SP). Los valores de Si y Al son consistentes con la litología granítica regional, con promedios de 23,0 % y 7,3 % en los superficiales, y de 26,7 % y 7,6 % en los profundos, respectivamente. Estas concentraciones se encuentran dentro de los intervalos típicos de suelos derivados de granitoides, según lo descrito por Villaseca et al. (2012) y Deer et al. (1992).

*Tabla 6. Descripción estadística de las concentraciones (%) de elementos mayoritarios en los suelos superficiales y profundos en la Mina María.*

Mina María									
Suelo Superficial	Promedio	Mediana	SD	SD-Media	P95	P5	Máx	Min	Rango %
Si	23,0	23,0	0,20	0,12	23,2	22,8	23,2	22,8	1,74
Al	7,29	7,18	0,29	0,17	7,58	7,08	7,62	7,07	7,54
Ca	1,14	1,25	0,23	0,13	1,30	0,92	1,30	0,88	36,7
Fe	2,36	2,34	0,26	0,15	2,60	2,14	2,63	2,12	21,6
K	2,52	2,48	0,41	0,23	2,89	2,17	2,94	2,13	32,2
Na	1,61	1,60	0,11	0,06	1,71	1,51	1,72	1,50	13,7
S	0,04	0,04	0,01	0,00	0,04	0,03	0,04	0,03	27,3
Cu	0,28	0,28	0,10	0,06	0,37	0,19	0,38	0,18	70,4

Suelo Profundo	Promedio	Mediana	SD	SD-Media	P95	P5	Máx	Min	Rango %
Si	26,7	27,6	1,65	0,95	27,7	25,1	27,7	24,8	10,9
Al	7,65	7,63	0,55	0,32	8,15	7,16	8,21	7,11	14,4
Ca	1,19	1,25	0,23	0,13	1,38	0,97	1,39	0,94	37,7
Fe	2,45	2,62	0,30	0,17	2,63	2,16	2,63	2,11	21,2
K	1,76	1,66	0,20	0,12	1,96	1,63	1,99	1,63	20,5
Na	1,73	1,75	0,21	0,12	1,91	1,54	1,93	1,52	23,7
S	0,02	0,02	0,02	0,01	0,04	0,01	0,04	0,01	129
Cu	0,19	0,21	0,05	0,03	0,23	0,15	0,23	0,14	47,9

El punto de fondo (P12, Tabla 7) muestra valores muy similares (Si  $\approx$  27,5–28,1 %; Al  $\approx$  7,3–7,8 %), confirmando que las diferencias observadas en los suelos de la mina responden a procesos de alteración y no a variaciones litológicas. En cuanto a los elementos alcalinos, K y Na presentan valores relativamente estables en ambas profundidades (K = 2,5 % SS vs. 1,8 % SP; Na = 1,6 % SS vs. 1,7 % SP), lo que refleja la persistencia de feldspatos en la matriz mineral.

El Fe mantiene concentraciones moderadas ( $\approx$  2E,3–2,5 %), sin alcanzar los valores extremos detectados en la Mina Antigua Pilar, mientras que el Ca se sitúa en torno a 1,1–1,2 %, con ligeras variaciones entre SS y SP. El S aparece en niveles muy bajos ( $\leq$  0,04 % en SS y  $\leq$  0,02 % en SP), indicando la ausencia de aportes significativos de sulfuros oxidados. El Cu también muestra valores bajos (0,28 % en SS; 0,19 % en SP), claramente inferiores a los detectados en la Mina Antigua Pilar y próximos a concentraciones naturales reportadas en suelos españoles no impactados (Kabata-Pendias, 2011; Alloway, 2013).

Respecto a la relación S y Cu, en la Mina Antigua Pilar, las concentraciones de cobre y azufre muestran una clara relación con la presencia y oxidación de sulfuros (covelina, CuS en SS5), donde el cobre alcanza valores de hasta 3,6 % en SS5, mientras que el azufre apenas llega al 1,5 % en SS4. Esta diferencia responde a la mayor movilidad del azufre, liberado como sulfato soluble y fácilmente lixiviado, frente al cobre que tiende a retenerse en fases secundarias relativamente estables (malaquita, azurita, cuprita, torbernita). En la Mina María, en cambio, el cobre aparece en concentraciones mucho más bajas (0,28 % en SS y 0,19 % en SP), pero aun así supera ampliamente al azufre ( $\leq$  0,04 %). Esta proporción Cu  $\gg$  S se explica porque allí no existe una mineralización sulfurosa significativa: el cobre procede de fases secundarias dispersas en la matriz granítica, mientras que el azufre se mantiene en niveles residuales, probablemente como sulfatos solubles o trazas orgánicas. Dado que ambos elementos se encuentran en valores absolutos bajos, pequeñas variaciones en S amplifican la relación Cu/S, lo que refuerza que la Mina María conserva una geoquímica menos alterada y con menor influencia de estériles sulfurosos que la Mina Antigua Pilar.

*Tabla 7. Datos de concentración en porcentaje de elementos Mayoritarios en el punto de Fondo P12 para suelos superficiales SS y para suelos profundos SP.*

FONDO	Si (%)	Al (%)	Ca (%)	Fe (%)	K (%)	Na (%)	S (%)	Cu (mg/kg)
SS12	27,52	7,32	0,66	1,84	2,93	1,66	0,02	18,3
SP12	28,14	7,78	0,81	2,23	2,65	1,83	0,01	10,5

La Figura 15 representa la distribución estadística de los elementos mayoritarios en los suelos de la Mina Antigua Pilar mediante diagramas de caja. Los elementos Si y Al presentan cajas estrechas y simétricas, con medianas centradas y sin valores atípicos, lo que refleja una composición relativamente homogénea en ambos horizontes. En contraste, Fe, Cu y S muestran rangos intercuartílicos más amplios y la presencia de valores atípicos en los suelos superficiales (ej. SS4 y SS5), evidenciando heterogeneidad geoquímica asociada a la acumulación irregular de sulfuros y a su oxidación diferencial. Por su parte, Na, K y Ca muestran cajas con ligera asimetría y medianas desplazadas, lo que sugiere una distribución sesgada vinculada a procesos de alteración localizada.

Al comparar suelos superficiales y profundos, los diagramas son en general similares, lo que indica que ambos comparten un origen común ligado a materiales de escombrera y no presentan un patrón asociado a la formación natural de horizontes. Este patrón refuerza la idea de que las variaciones observadas responden principalmente a procesos de oxidación y redistribución de elementos en superficie, más que a un gradiente natural de formación de suelos.

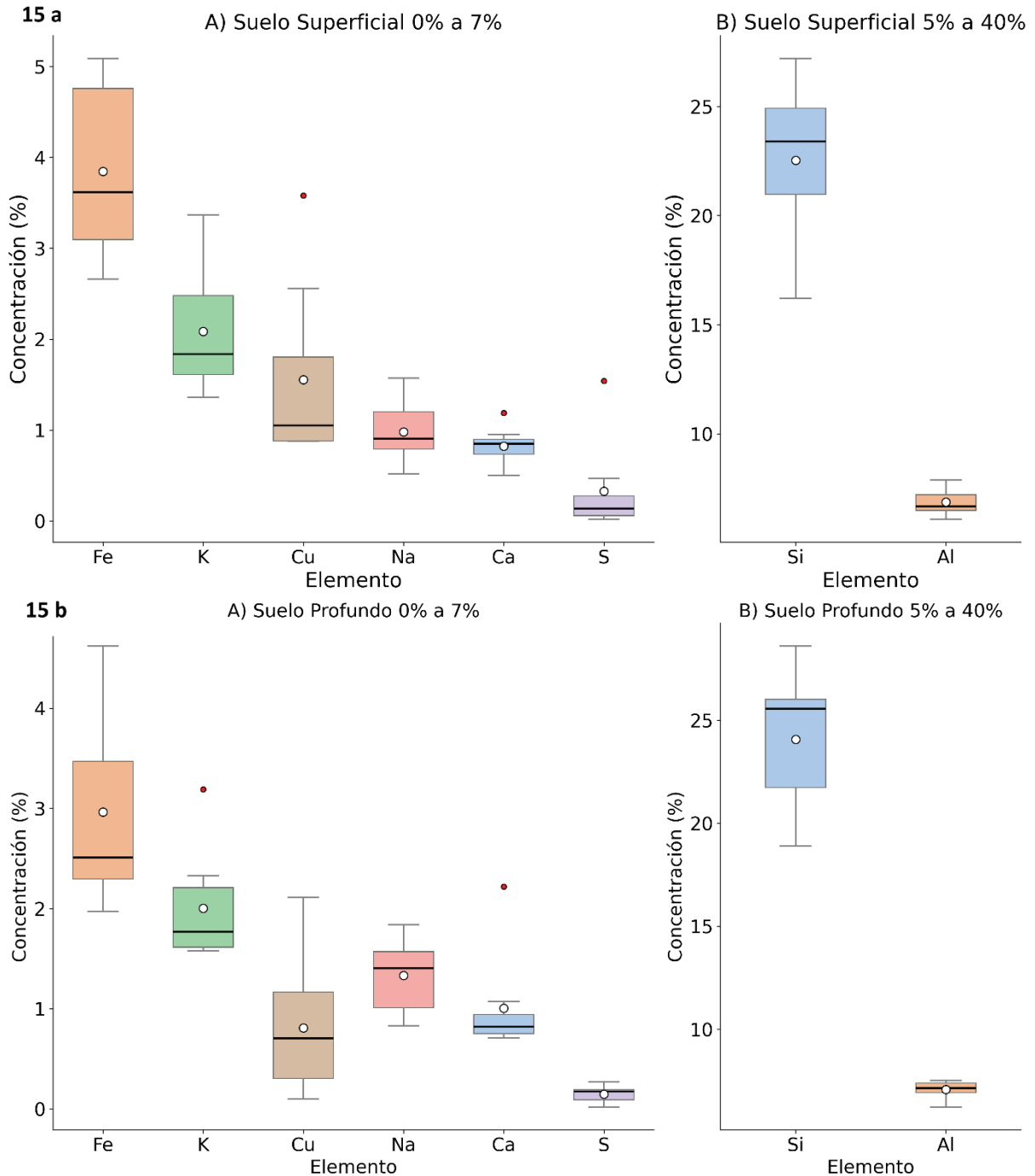
En la figura 15a de suelos superficiales de mina Pilar, destacan:

- Cobre (Cu): Atípicos en SS4 (1,55 %), SS5 (3,58 %) y SS7 (2,56 %), claramente superiores al resto (<1 %).
- Azufre (S): Atípico en SS4 (1,54 %), en contraste con el resto (<0,5 %).
- Potasio (K): Dispersión en SS4 (3,37 %) y SS5 (2,66 %), mientras que los demás <2 %.

Suelos profundos (Figura 15b):

- Cobre (Cu): Atípico en SP7 (2,11 %), frente a valores <1 % en la mayoría.
- Calcio (Ca): Atípico en SP2 (2,22 %), cuando en el resto se mantiene entre 0,7–1,3 %.

## Concentración de Elementos Mayoritarios - Mina Antigua Pilar



*Figura 15. Diagrama de caja con la concentración de elementos mayoritarios en la mina Antigua Pilar. 15a. Suelo Superficial. 15b. Suelo Profundo. Cada caja representa el rango intercuartílico (Q1–Q3), con la línea central indicando la mediana y el círculo blanco la media. Los bigotes muestran el rango de los datos sin valores extremos, mientras que los puntos situados fuera de los bigotes corresponden a valores atípicos.*

La Figura 16 muestra la distribución de los elementos mayoritarios en los suelos de la Mina María mediante diagramas de caja. Los elementos Si y Al presentan cajas estrechas, cuartiles simétricos y ausencia de valores atípicos, lo que refleja una

composición homogénea y estable, coherente con la matriz granítica regional. Los elementos K, Na y Ca exhiben una variabilidad moderada, con medianas bien definidas y una dispersión controlada. El Fe se distribuye de manera relativamente uniforme, con cajas compactas y sin valores atípicos destacados. Por su parte, S y Cu se mantienen en concentraciones muy bajas, con cajas extremadamente estrechas, lo que contrasta claramente con la amplia dispersión observada en la Mina Antigua Pilar. En conjunto, la combinación de las tablas y los diagramas de caja, confirma que en la Mina María no se detectan anomalías geoquímicas significativas en los elementos mayoritarios, en marcado contraste con las alteraciones inducidas por sulfuros oxidados en la Mina Antigua Pilar.

En la figura 16<sup>a</sup>, suelos superficiales Mina María, destacan:

- Cobre (Cu): Atípico en SS9 (0,28 %), ligeramente superior frente a SS10 y SS11 (<0,2 %).
- Azufre (S): Todos con valores muy bajos (<0,05 %), sin atípicos destacados.

Suelos profundos (Figura 16b):

- Níquel (Ni): Aunque no aparece en la figura de elementos mayoritarios, los datos muestran que SP11 (0,21 %) es ligeramente superior, pero dentro de rango esperado.
- Mayor homogeneidad general: No se observan atípicos claros en los mayoritarios (Si, Al, Ca, K, Fe, Na, S, Cu).

## Concentración de Elementos Mayoritarios - Mina María

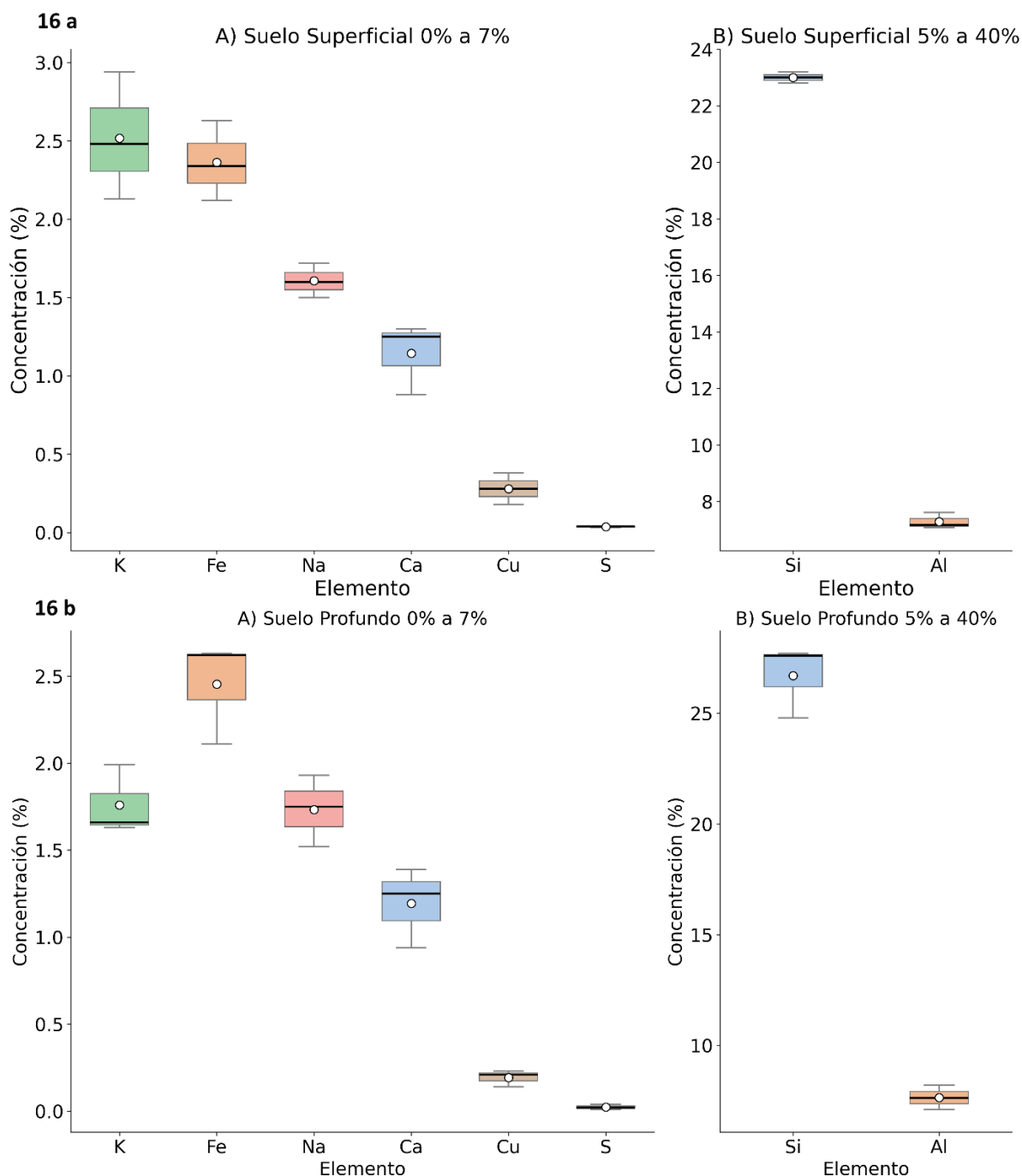


Figura 16. Diagrama de caja con la concentración de elementos mayoritarios en la mina María. 16a. Suelo Superficial. 16b. Suelo Profundo. Cada caja representa el rango intercuartílico (Q1–Q3), con la línea central indicando la mediana y el círculo blanco la media. Los bigotes muestran el rango de los datos sin valores extremos, mientras que los puntos situados fuera de los bigotes corresponden a valores atípicos.

La comparación entre ambas minas revela diferencias significativas en el comportamiento geoquímico de los elementos mayoritarios. En ambas áreas, Si y Al mantienen concentraciones estables y homogéneas, en coherencia con la litología

granítica regional y con los valores del punto de fondo (P12), lo que confirma que constituyen indicadores de la matriz geológica original. Sin embargo, la Mina Antigua Pilar presenta anomalías notables en Fe, Cu y S en los suelos superficiales, con valores que superan ampliamente los rangos naturales descritos para suelos españoles (Kabata-Pendias, 2011; Alloway, 2013). Estas anomalías se asocian al aporte de estériles ricos en sulfuros de cobre y a su oxidación meteórica, que genera acidez, incremento del Eh y movilización de  $\text{Cu}^{2+}$  y sulfatos, en especial en puntos críticos como SS5. En contraste, la Mina María muestra un comportamiento geoquímico más estable, con concentraciones bajas de Cu y S (0,19–0,28 % y  $\leq 0,04$  %, respectivamente), sin valores atípicos relevantes ni desviaciones marcadas respecto al punto de fondo. Esto sugiere que en esta explotación la influencia de los estériles sulfurosos fue menor, o bien que los aportes antrópicos se han dispersado y diluido con el tiempo, preservando una geoquímica más cercana a los niveles naturales de la matriz granítica.

*Tabla 8. características geológicas y ambientales de mina Antigua Pilar, Mina María y punto de fondo.*

Grupo de elementos	Tendencia en Pilar (P1-P8)	Tendencia en María (P9-P11)	Punto de fondo P12	Lectura geológica / ambiental
Al & Si (Gráfico A)	<ul style="list-style-type: none"> <li>Al y Si mantienen una relación casi constante, con <math>\text{Si/Al} \approx 3</math></li> <li>Ligera dispersión de Si (16-27 %) sugiere mezcla de litologías (granitoides + pegmatitas).</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Distribuciones muy parecidas a Pilar, pero Si tiende a concentraciones <math>\leq 23</math> %.</li> </ul>	27,5 % Si (valor máximo) y 8,4 % Al → suelo de fondo algo más "cuarcítico".	Mineralogía silícea dominante en ambas minas; diferencias menores indican que comparten la misma roca madre granítica, con P12 algo más rico en cuarzo.
Fe	<ul style="list-style-type: none"> <li>Fe oscila 3-5,5 %; máximos en P1-P2 y P4.</li> <li>Leve sesgo positivo (valores atípicos en Fe-alto).</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Menor variabilidad (2,9-3,4 %).</li> </ul>	2,3 %	En Pilar persisten fragmentos de minerales férricos (biotita, óxidos). María parece más meteorizada (Fe lixiviado).
Cl	<ul style="list-style-type: none"> <li>Cl se registra (<math>\approx 1</math> %) sólo en primeros 8 puntos; en P5 hay pico (3,6 %).</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Cercano a 0 %.</li> </ul>	0 %	Elevado Cl en Pilar puede provenir de salmueras de escombrera o aporte antropogénico (residuos).
P & S (Gráfico B)	<ul style="list-style-type: none"> <li>P de 0,1-0,2 %; S hasta 1,5 % en P4 (<math>&gt;1</math> % indica sulfuros residuales).</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>P algo más alto (0,13-0,16 %) pero S <math>&lt; 0,15</math> %.</li> </ul>	$< 0,05$ % ambos	Concentración de S en Pilar confirma influencia de mineralización sulfídrica; María muestra menor aporte sulfuroso.
K & Ti	<ul style="list-style-type: none"> <li>K <math>\approx 3,5</math> %; Ti ligeramente elevado (0,3-0,4 %) en P4-P8.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>K se mantiene (<math>\approx 3</math> %), Ti similar.</li> </ul>	K $\approx 4$ %, Ti 0,3 %	Estos elementos son poco móviles; sugieren litología homogénea granítica a lo largo del área.

Grupo de elementos	Tendencia en Pilar (P1-P8)	Tendencia en María (P9-P11)	Punto de fondo P12	Lectura geológica / ambiental
Ca, Mg, Na (Gráfico C)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Na y Mg mayores (1-1,7 %; 0,8-1 %) → arcillas / feldspatos sodio-mágnésicos.</li> <li>• Ca bajo (0,5-1,5 %), salvo pico en P8 (1,5 %).</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Na, Mg y Ca similares pero algo menores; no se observa pico.</li> </ul>	Na 1,7 %, Mg 0,9 %, Ca 0,8 %	Mayor Na-Mg en Pilar puede reflejar alteración hidrotermal o intemperismo diferencial; María parece más lixiviada.

En síntesis, mientras que la Mina Antigua Pilar evidencia un claro impacto antrópico post-minero en sus suelos superficiales, la Mina María conserva un perfil geoquímico más equilibrado y representativo del sustrato granítico, lo que pone de relieve la variabilidad espacial en el grado de alteración y contaminación dentro del distrito minero de Colmenarejo. Esta diferenciación queda recogida en la Tabla 8, donde se comparan las tendencias de los principales elementos entre ambas minas y el punto de fondo, destacando la mayor heterogeneidad de Pilar frente a la homogeneidad relativa de María.

En la Figura 17, el análisis de cocientes de elementos mayoritarios diferencia entre suelos superficiales (SS), profundos (SP), el fondo local (punto 12) y el fondo global de Rudnick & Gao (2014). Los cocientes SS/FondoRudnick y SP/FondoRudnick (líneas verde y roja) muestran que, salvo en el caso del cobre (Cu) y el azufre (S), la mayoría de los elementos (Si, Al, Ca, K, Na, Fe) se mantienen próximos a 1, lo que refleja coherencia litogénica con la matriz granítica y ausencia de enriquecimientos significativos respecto al fondo global. El Cu constituye la anomalía más destacada, con cocientes que alcanzan  $10^2$ – $10^3$  en superficie y en profundidad, confirmando un fuerte enriquecimiento asociado a aportes de estériles sulfurosos. El S, por su parte, presenta una marcada variabilidad ( $10^{-1}$ – $10^1$ ), vinculada a procesos de oxidación y formación de sulfatos. En contraste, Ca y Na tienden a situarse por debajo de 1 frente a Rudnick, lo que sugiere pérdidas relativas por lixiviación.

El cociente SS/SP (línea azul) permanece cercano a la unidad en la mayoría de los elementos, lo que indica que las anomalías en Cu y S afectan por igual a horizontes superficiales y profundos. En conjunto, la Figura 17 confirma que el enriquecimiento antrópico se concentra en los elementos ligados a sulfuros, mientras que el resto conserva un patrón litogénico coherente con el fondo local (P12). La comparación entre los valores globales de Rudnick & Gao (2014) y el fondo local muestra similitudes claras en Al (7,3–7,8 % en P12 vs. 8,4 %), Fe (1,8–2,2 % vs. 3,9 %), K (2,6–2,9 % vs. 2,3 %) y Na (1,6–1,8 % vs. 2,4 %), confirmando la consistencia granítica del área. El Cu también presenta valores próximos: 10–18 mg/kg en P12 frente a 28 mg/kg en Rudnick.

En el caso del S, el fondo local registra concentraciones muy bajas (0,01–0,02 %), inferiores al promedio global de 0,08 % compilado por Rudnick & Gao (2014). Esta

diferencia se explica porque la litología granítica regional está dominada por cuarzo, feldespatos (microclina, ortoclasa, albita) y micas (muscovita, biotita), minerales primarios que carecen de azufre en su estructura. El S en estos ambientes se restringe a sulfuros accesorios muy escasos (pirita, calcopirita), cuya ausencia en el punto de fondo refuerza los bajos valores medidos. Además, en condiciones oxidadas, el azufre se moviliza en forma de sulfatos

### Análisis de Cocientes - Elementos Mayoritarios

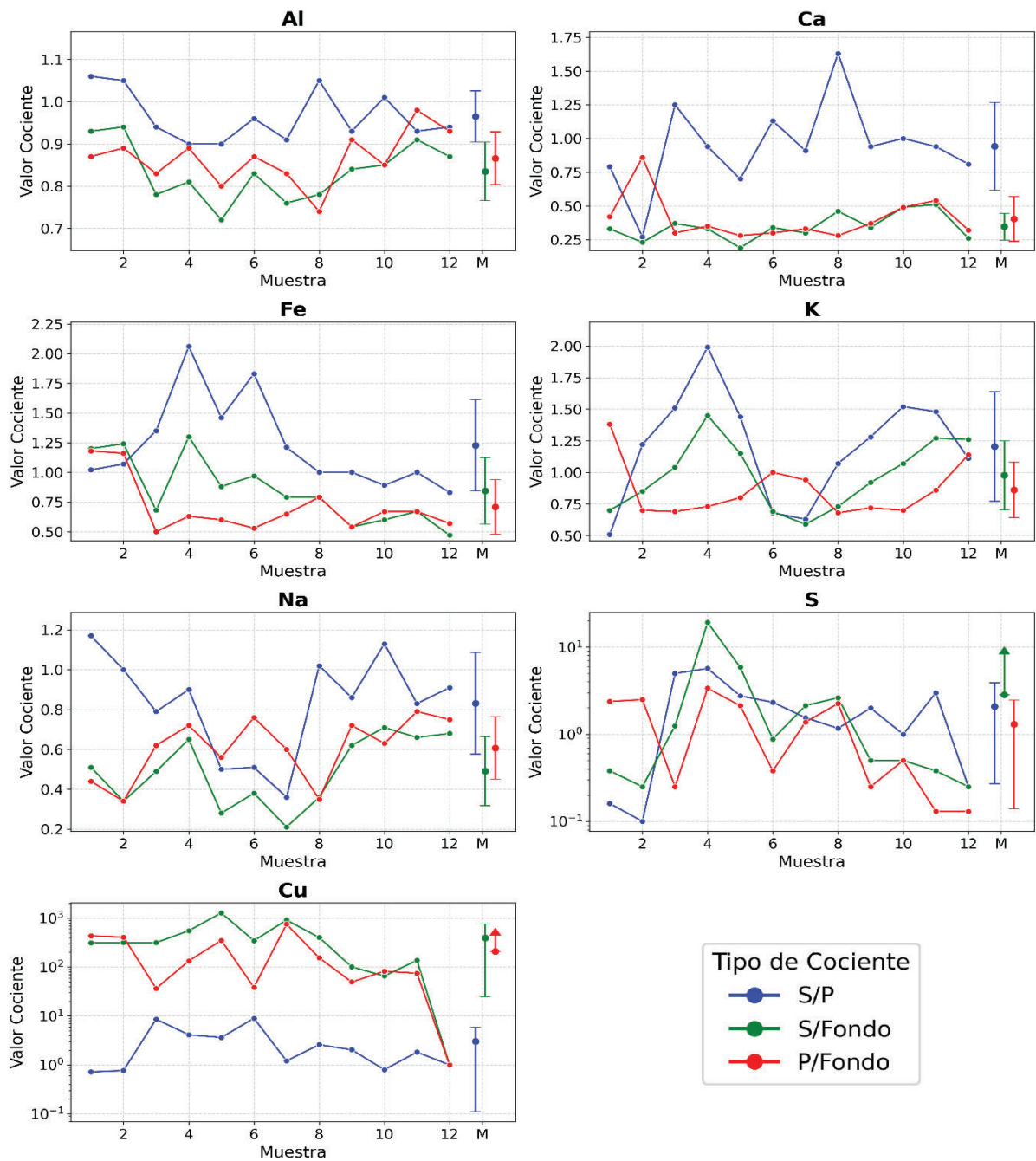


Figura 17. Diagrama de dispersión de cocientes S/P, S/FondoRudnick, P/FondoRudnick de elementos mayoritarios.

En la Figura 18, la matriz de correlación para los suelos superficiales muestra asociaciones coherentes con la matriz litogénica granítica. Se observa una correlación positiva fuerte entre Si y Al ( $r \approx 0,84$ ), que refleja la abundancia conjunta de cuarzo y feldespatos aluminicos en el sustrato. El par K–Na ( $r \approx 0,72$ ) también es relevante y señala la afinidad de ambos elementos dentro de los feldespatos potásicos y plagioclasas sódicas. En cambio, el S presenta correlaciones muy bajas o negativas con la mayoría de los elementos (ej. S–Si,  $r = -0,38$ ; S–Al,  $r = -0,30$ ), lo que confirma su carácter exógeno y móvil, asociado a sulfuros oxidados.

El Cu muestra correlaciones bajas o negativas con los principales elementos litogénicos (Cu–Si,  $r = -0,55$ ; Cu–Al,  $r = -0,57$ ), lo que confirma su origen antrópico ligado a estériles sulfurados y no a la matriz granítica. Un caso particular es S–Cu ( $r \approx 0,47$ ), que evidencia la asociación parcial del cobre con el azufre, aunque no de manera sistemática en todos los puntos, reflejando procesos diferenciales de oxidación y retención en fases secundarias.

### Matriz de correlación - Elementos mayoritarios (Suelo superficial)

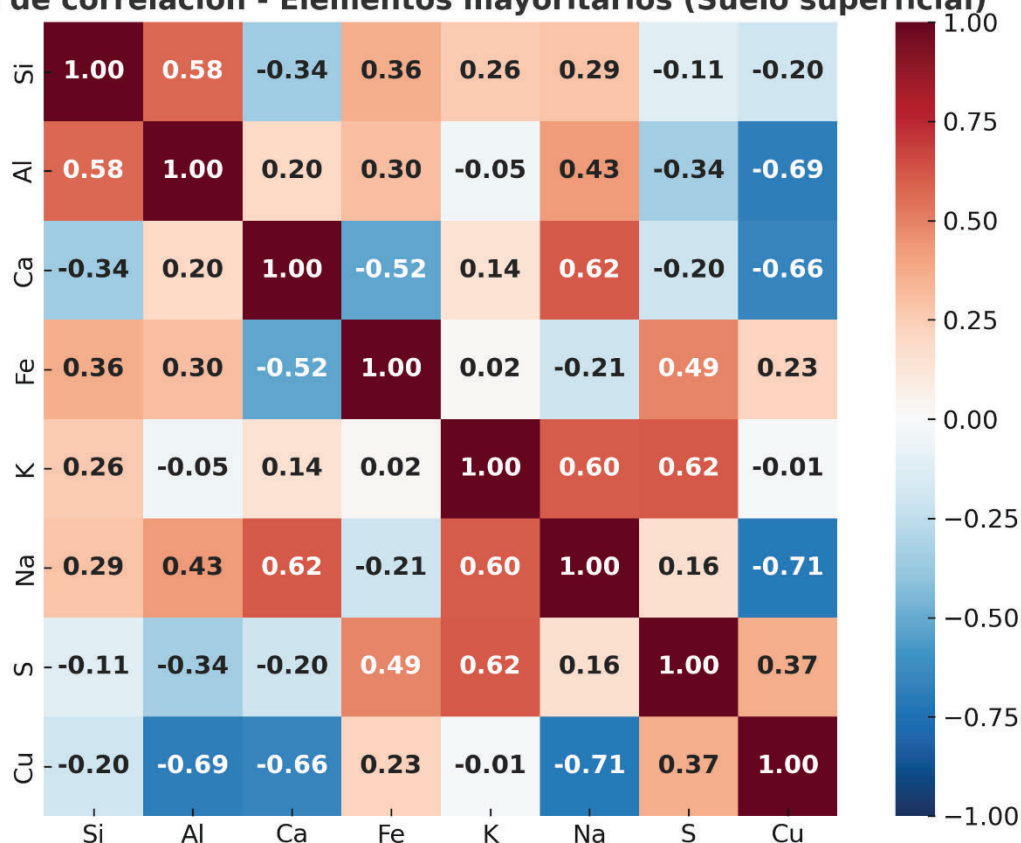


Figura 18. Matriz de correlación de elementos mayoritarios en suelo superficial.

En los suelos profundos como se visualiza en la figura 19, se conserva un patrón más homogéneo y litológico. La correlación Si–Al sigue siendo alta ( $r \approx 0,81$ ), reafirmando el control mineralógico granítico. El par K–Na ( $r \approx 0,68$ ) mantiene su coherencia, indicando la persistencia de feldespatos sódico-potásicos en profundidad. En contraste con los suelos superficiales, el azufre (S) muestra correlaciones casi nulas

con todos los elementos ( $r \approx 0,00-0,10$ ), lo que confirma que su aporte superficial (sulfuros oxidados) se atenúa en el subsuelo por lixiviación.

El Cu se disocia también de la matriz mayoritaria (Cu–Si,  $r = -0,41$ ; Cu–Al,  $r = -0,38$ ), aunque con menor intensidad que en superficie. Esto refleja que, aunque parte del Cu migra hacia el subsuelo, allí su retención es menos irregular, posiblemente en óxidos o carbonatos secundarios.

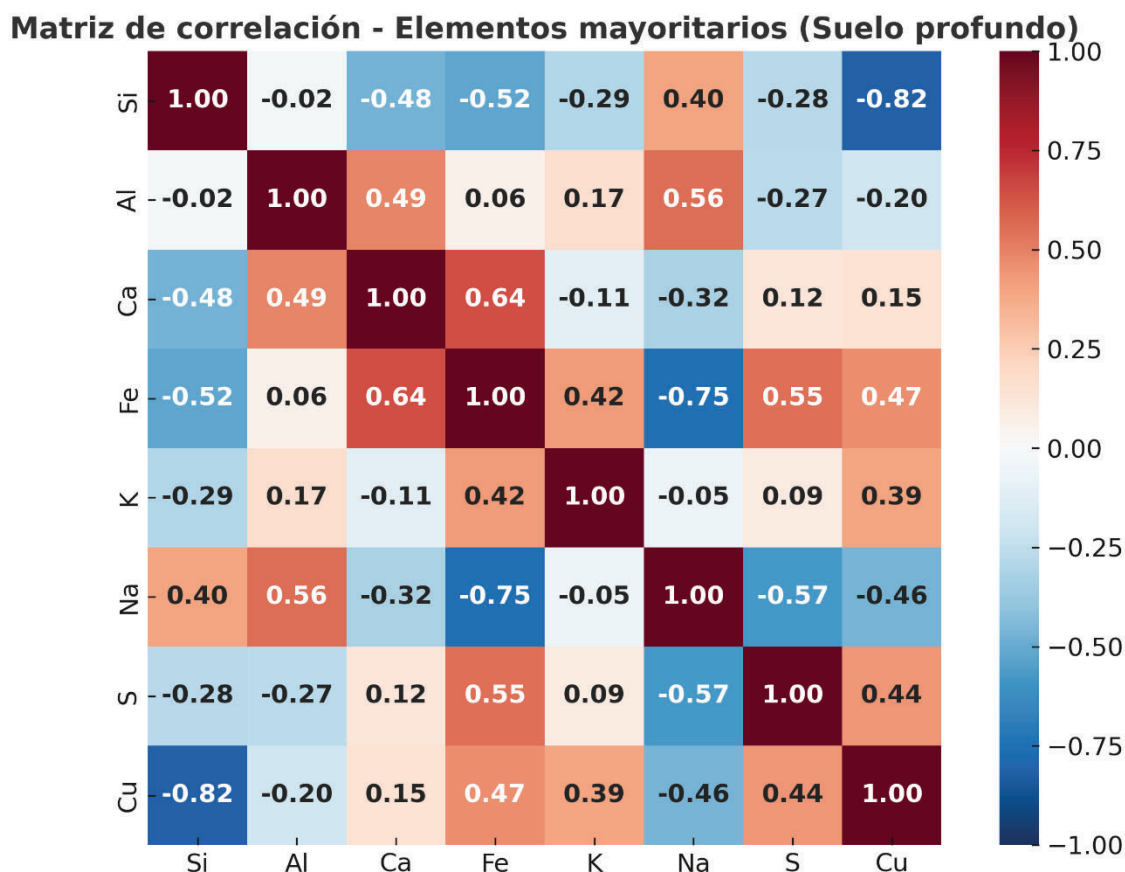


Figura 19. Matriz de correlación de elementos mayoritarios en suelo profundo.

En conjunto, las matrices muestran que los elementos estructurales de la matriz granítica (Si, Al, K, Na, Ca) presentan correlaciones positivas y estables tanto en superficie como en profundidad, confirmando el control litológico común. Las mayores diferencias aparecen en S y Cu: en los suelos superficiales, ambos muestran correlaciones irregulares y asociaciones anómalas (Cu con S, correlaciones negativas con Si/Al), mientras que en profundidad las correlaciones tienden a atenuarse, sugiriendo que los aportes sulfurados se concentran en superficie y que parte del Cu migra hacia horizontes inferiores, aunque retenido en fases secundarias. Esto confirma que el impacto antrópico en Colmenarejo se manifiesta de forma más marcada en el horizonte superficial, mientras que en los profundos predomina un patrón más próximo al control litológico.

### 4.3. Metales pesados y algunos elementos trazas

#### 4.3.1. Metales pesados

La Tabla 9 resume los parámetros estadísticos de los metales pesados en los suelos de la Mina Antigua Pilar. Los resultados confirman anomalías geoquímicas muy marcadas, dominadas por arsénico (As), cadmio (Cd) y cobre (Cu), junto con un enriquecimiento notable en plomo (Pb). En los suelos superficiales, el Cu alcanza un promedio de 14.964 mg/kg y un máximo de 35.800 mg/kg, mientras que el As se sitúa entre 326–4.450 mg/kg (mediana = 749 mg/kg) y el Cd alcanza valores de hasta 8,4 mg/kg. Estas concentraciones superan en varios órdenes de magnitud los niveles habituales en suelos graníticos (Rudnick & Gao, 2003) y en suelos agrícolas o naturales españoles, donde el Cu rara vez sobrepasa 30 mg/kg, el As se mantiene por debajo de 20 mg/kg y el Cd no suele superar 0,5–1 mg/kg (Kabata-Pendias, 2011; Micó et al., 2007).

En los suelos profundos se observa una atenuación parcial de estas anomalías, aunque persisten valores significativos: Cu  $\approx$  5.000 mg/kg y As  $\approx$  980 mg/kg, confirmando la penetración de la contaminación más allá del horizonte superficial. El Pb y el Zn muestran también un enriquecimiento claro: en superficie alcanzan promedios de 103 mg/kg y 294 mg/kg, respectivamente, frente a 37 mg/kg y 68 mg/kg en el punto de fondo. Estos valores superan ampliamente los rangos medios reportados en suelos naturales (Pb  $\approx$  17–25 mg/kg; Zn  $\approx$  60–70 mg/kg; Alloway, 2013; Fernández et al., 2008). Cr y Ni permanecen en niveles cercanos a los de referencia en superficie (Cr  $\approx$  19 mg/kg; Ni  $\approx$  5 mg/kg), aunque en los profundos muestran incrementos notables, duplicando o triplicando los valores de fondo. En conjunto, la Mina Antigua Pilar constituye un foco geoquímico altamente impactado, con anomalías extremas en As, Cd y Cu como principales elementos tóxicos, a los que se suma un enriquecimiento relevante en Pb. Este patrón confirma la fuerte influencia de los estériles sulfurados y los procesos de oxidación asociados, responsables de la dispersión vertical de los contaminantes en el perfil del suelo.

Tabla 9. Descripción estadística de las concentraciones (%) de Metales pesados en los suelos superficiales y profundos de la Mina Antigua Pilar.

Mina Antigua Pilar									
Suelo Superficial	Promedio	Mediana	SD	SD-Media	P95	P5	Máx	Min	Rango%
As	1538	749	1697	600	4317	361	4450	326	268
Cd	6,68	6,76	1,47	0,52	8,31	4,50	8,41	3,74	70,0
Cr	19,00	18,50	2,14	0,76	21,65	16,35	22,00	16,00	31,6
Cu	14964	9200	10384	3671	32230	7733	35800	7390	190
Ni	5,08	4,85	1,01	0,36	6,54	3,92	7,10	3,50	70,9
Pb	103	104	47,8	16,9	168	47,0	185	44,6	136
Zn	294	296	37,4	13,2	334	239	337	226	37,8

Mina Antigua Pilar									
Suelo Profundo	Promedio	Mediana	SD	SD-Media	P95	P5	Máx	Min	Rango%
As	979	520	1276	451	3083	29,2	3520	28,0	357
Cd	4,57	3,87	3,30	1,17	8,61	0,86	8,83	0,84	175
Cr	48,9	47,5	18,6	6,59	75,1	24,8	80,0	22,0	119
Cu	5044	4370	3430	1213	9159	665	9190	592	170
Ni	32,1	26,0	17,9	6,33	59,9	14,8	70,0	11,0	184
Pb	57,3	52,3	27,7	9,80	101,7	32,4	117,0	31,8	149
Zn	252	262	103	36,2	399	131	448	123	129

La Tabla 10 presenta los parámetros estadísticos de los metales pesados en los suelos de la Mina María. El cobre (Cu) constituye la anomalía más relevante, con promedios de  $\approx 1.977$  mg/kg en superficie y  $\approx 1.767$  mg/kg en profundidad. Estos valores superan en dos órdenes de magnitud al punto de fondo ( $\approx 10$ – $18$  mg/kg) y a los valores medios de referencia en suelos graníticos ( $\approx 28$  mg/kg; Rudnick & Gao, 2003; Kabata-Pendias, 2011), confirmando un enriquecimiento persistente a lo largo del perfil edáfico.

El arsénico (As) muestra concentraciones bajas en términos relativos ( $\approx 25$  mg/kg en superficie y  $\approx 22$  mg/kg en profundidad), aunque claramente superiores a los valores habituales de suelos graníticos no impactados ( $< 5$  mg/kg; Rudnick & Gao, 2003; Fernández et al., 2008). Por su parte, el plomo (Pb) y el zinc (Zn) se mantienen en intervalos estables entre horizontes ( $\approx 68$  mg/kg y  $80$ – $87$  mg/kg, respectivamente), superando al fondo (punto 12). Finalmente, el cromo (Cr) y el níquel (Ni) exhiben un comportamiento diferenciado: en superficie y en suelos profundos, exhibiendo un enriquecimiento relativo frente a los valores de referencia de corteza continental (Rudnick & Gao, 2003) y frente a los suelos agrícolas españoles (Micó et al., 2007).

En conjunto, la Mina María refleja un escenario de enriquecimiento moderado en Cu, Pb y Zn, sin llegar a los niveles extremos de la Mina Antigua Pilar, y con una tendencia particular al incremento de Cr y Ni en el horizonte profundo, posiblemente asociado a procesos de redistribución post-mineros.

Tabla 10. Descripción estadística de las concentraciones (%) de Metales pesados en los suelos superficiales y profundos de la Mina María.

Mina María									
Suelo Superficial	Promedio	Mediana	SD	SD-Media	P95	P5	Máx	Min	Rango%
As	25,5	24,5	2,24	1,29	27,7	24,1	28,1	24,0	16,1
Cd	0,19	0,15	0,11	0,06	0,29	0,11	0,31	0,11	105
Cr	15,7	15,0	1,15	0,67	16,8	15,0	17,0	15,0	12,8
Cu	1977	2010	691	399	2586	1344	2650	1270	69,8
Ni	5,00	5,10	0,17	0,10	5,10	4,83	5,10	4,80	6,00
Pb	67,8	68,4	16,5	9,53	82,4	52,7	84,0	51,0	48,7
Zn	80,0	78,0	4,36	2,52	84,3	77,1	85,0	77,0	10,0

Mina María									
Suelo Profundo	Promedio	Mediana	SD	SD-Media	P95	P5	Máx	Min	Rango%
As	21,9	19,4	8,47	4,89	30,1	15,4	31,3	14,9	75,0
Cd	0,17	0,16	0,04	0,02	0,21	0,14	0,21	0,14	41,2
Cr	30,7	27,0	9,07	5,24	39,6	24,3	41,0	24,0	55,4
Cu	1767	2030	465	268	2039	1310	2040	1230	45,8
Ni	13,9	13,0	3,98	2,30	17,8	10,8	18,3	10,5	56,0
Pb	57,7	59,7	7,25	4,19	63,4	50,7	63,8	49,7	24,4
Zn	87,33	84,00	8,50	4,91	95,70	81,30	97,00	81,00	16,00

La Tabla 11 muestra las concentraciones de referencia obtenidas en el punto de fondo (P12), que resultan coherentes con los valores reportados tanto para suelos graníticos como para suelos agrícolas españoles (Rudnick & Gao, 2003; Kabata-Pendias, 2011; Micó et al., 2007; Alloway, 2013). Estos datos confirman que P12 constituye un marco de referencia natural válido para el distrito de Colmenarejo. La comparación con las minas evidencia que Pilar presenta anomalías extremas en Cu y As y enriquecimientos marcados en Pb y Zn, mientras que María refleja enriquecimientos moderados y más homogéneos, sin alcanzar niveles críticos.

Tabla 11. Concentración de elementos Metales pesados en mg/kg en el punto de Fondo P12, para suelos superficial SS y para suelo profundo SP.

FONDO	As (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Zn (mg/kg)
SS12	1,5	0,07	15	18,3	4,8	37,3	68
SP12	0,8	0,07	24,0	10,5	12,0	34,1	78,0

La Figura 20 muestra la distribución de los metales pesados en los suelos superficiales (20a) y profundos (20b) de la Mina Antigua Pilar. En el grupo de baja concentración (Cr, Ni, Cd), los diagramas de caja reflejan cajas más estrechas en superficie y más amplias en profundidad, lo que indica mayor dispersión y variabilidad en el horizonte inferior. Se identifican además valores atípicos en Cd y Ni, que desplazan las medianas respecto a las medias, generando distribuciones asimétricas. En el grupo de alta concentración (Cu, As, Pb, Zn), se observa un alto grado de heterogeneidad, con cajas alargadas y la presencia de numerosos valores extremos en Cu y As, lo que confirma su carácter anómalo. Pb y Zn presentan cajas más compactas y simétricas, con menor influencia de valores atípicos. En conjunto, los diagramas confirman que la Mina Antigua Pilar concentra anomalías geoquímicas extremas, con distribuciones marcadamente asimétricas y la presencia de múltiples valores atípicos, en especial para Cu y As.

Destaca en la figura de suelos superficiales (20a): el Ni: SS6 (4,9 mg/kg) aparece como un valor bajo y atípico en el diagrama, el Cu: SS5 (35.800 mg/kg) y SS7 (25.600 mg/kg) son extremos, muy por encima del resto, el As (alta concentración): SS2 (4.450 mg/kg) es el máximo visible, y el Pb: SS4 (185 mg/kg) sobresale como el mayor atípico.

## Concentración de Metales Pesados - Mina Antigua Pilar

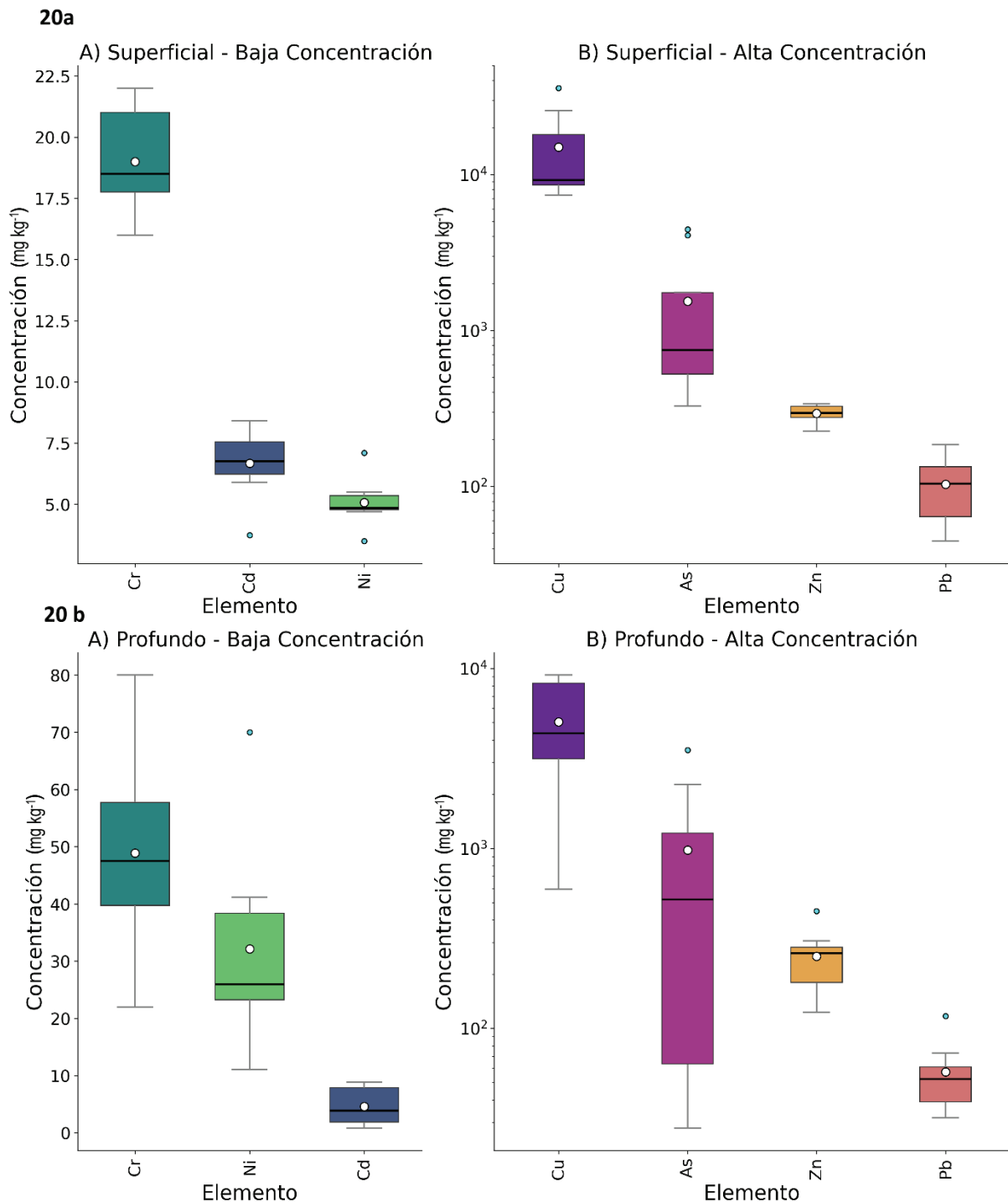


Figura 20. Diagrama de caja con la concentración de Metales Pesados en la mina Antigua Pilar. 20a. Suelo Superficial. 20b. Suelo Profundo. Cada caja representa el rango intercuartílico (Q1–Q3), con la línea central indicando la mediana y el círculo blanco la media. Los bigotes muestran el rango de los datos sin valores extremos, mientras que los puntos situados fuera de los bigotes corresponden a valores atípicos.

En los suelos profundos (20b): el As: SP1 (3.520 mg/kg) y SP2 (2.270 mg/kg) aparecen como elevados frente al resto, el Cd: SP2 (8,83 mg/kg) y SP1 (8,21 mg/kg) son los valores más altos, el Ni: SP6 (70 mg/kg) se identifica como el valor extremo, Cu: SP1

(9.190 mg/kg) y SP2 (9.100 mg/kg) marcan el máximo rango, Zn: SP6 (448 mg/kg) es un valor muy alto comparado con el resto, Pb: SP8 (117 mg/kg) aparece como el máximo del conjunto.

La Figura 21 representa los metales pesados en los suelos superficiales (21a) y profundos (21b) de la Mina María. En el grupo de baja concentración (Cr, Ni, Cd), las cajas de los suelos superficiales son muy compactas y simétricas, sin valores atípicos relevantes, lo que indica homogeneidad. En profundidad, las cajas se amplían, sobre todo en Cr y Ni, señalando una distribución más dispersa. En el grupo de alta concentración (Cu, As, Pb, Zn), los diagramas evidencian un patrón mucho más uniforme que en Pilar: Cu presenta cajas definidas y sin valores extremos, mientras que Pb y Zn se mantienen relativamente simétricos, con dispersión moderada. El As, aunque más variable en profundidad, no muestra valores atípicos destacados. En conjunto, la figura 21 refleja que en la Mina María la geoquímica es más homogénea, con distribuciones más simétricas y sin anomalías extremas, en contraste con Pilar.

La Figura 21a, de suelos superficiales destaca:

- Cd: SS9 (0,31 mg/kg) y SS10 (0,11 mg/kg) son los más bajos, marcando valores atípicos.
- Cu: SS9 (2.010 mg/kg) y SS11 (2.650 mg/kg) destacan, pero no alcanzan el nivel extremo de Pilar.

En los suelos profundos (21b):

- Cd: SP9 (0,16 mg/kg), SP10 (0,21 mg/kg) y SP11 (0,14 mg/kg) son valores atípicos muy bajos.
- Ni: SP6 (70 mg/kg) resalta como el máximo, atípico dentro del grupo.
- Cu: SP1 (9.190 mg/kg) y SP2 (9.100 mg/kg) marcan los valores extremos, en la misma línea que Pilar.

## Concentración de Metales Pesados - Mina María

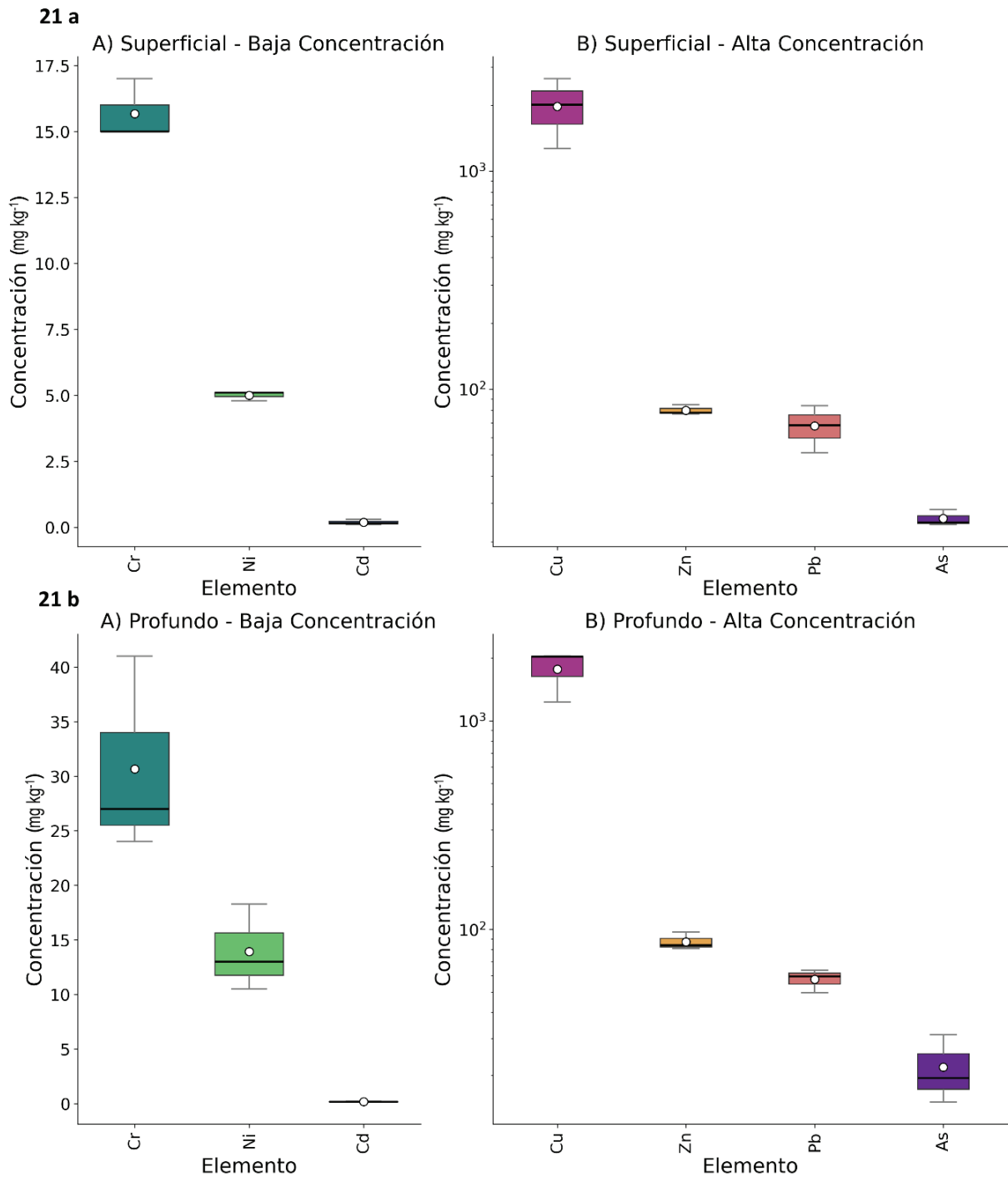


Figura 21. Diagrama de caja con la concentración Metales Pesados en la mina María. 21a. Suelo Superficial. 21b. Suelo Profundo. Cada caja representa el rango intercuartílico (Q1–Q3), con la línea central indicando la mediana y el círculo blanco la media. Los bigotes muestran el rango de los datos sin valores extremos, mientras que los puntos situados fuera de los bigotes corresponden a valores atípicos.

Las figuras 20 y 21 confirman que Pilar representa un escenario altamente alterado e irregular, mientras que María conserva distribuciones más regulares, donde las variaciones responden principalmente a la litología y no a aportes anómalos de sulfuros.

En la Figura 22, podemos ver el análisis de cocientes para metales pesados que muestra un contraste marcado entre los suelos de Colmenarejo, el fondo local (punto 12) y el fondo global de Rudnick & Gao (2014). Los cocientes SS/FondoRudnick y SP/FondoRudnick (líneas verde y roja) confirman que los elementos más anómalos son As, Cd y Cu, con enriquecimientos que alcanzan dos a tres órdenes de magnitud respecto a los valores de referencia, tanto en suelos superficiales como profundos. Este patrón refleja la clara influencia de estériles sulfurosos en la geoquímica local.

El Pb y Zn presentan cocientes intermedios ( $\approx 2-7$  veces los valores de Rudnick), con variabilidad moderada y sin alcanzar los niveles extremos de As o Cu, lo que indica un enriquecimiento sostenido, pero menos crítico. Por el contrario, Cr y Ni se mantienen en cocientes próximos o inferiores a 1 en la mayoría de los casos, lo que sugiere ausencia de acumulación significativa frente al fondo global y un comportamiento más controlado por la matriz litológica.

El cociente SS/SP (línea azul) se mantiene cercano a la unidad en casi todos los elementos, lo que demuestra que la anomalía metálica afecta a ambos horizontes del suelo de manera similar. En conjunto, los resultados evidencian que la contaminación metálica en el distrito de Colmenarejo está dominada por As y Cu, acompañados por enriquecimientos relevantes en Cd, mientras que Pb y Zn muestran incrementos más moderados y Cr y Ni conservan un comportamiento litogénico estable.

Un aspecto clave lo constituye la muestra 12 (punto de fondo local), cuyos cocientes frente al fondo global de Rudnick & Gao (2014) confirman su papel como referencia litológica de la zona. En este punto, los elementos Cr, Ni y Zn mantienen cocientes muy próximos a 1, lo que evidencia coherencia con los valores de suelos graníticos no impactados. El Cu y el As, en cambio, se encuentran en niveles ligeramente superiores al fondo global, aunque todavía muy por debajo de las anomalías registradas en las zonas mineras, lo que indica que el P12 refleja condiciones naturales sin aporte antrópico significativo. El S, por su parte, muestra cocientes muy inferiores a 1, lo que confirma que los suelos graníticos regionales presentan contenidos de azufre notablemente menores que el promedio mundial de la corteza continental, en consonancia con la ausencia de sulfuros en la matriz granítica local. En conjunto, los resultados de la muestra 12 validan su utilización como fondo local representativo y subrayan las anomalías extremas detectadas en los suelos de las minas.

## Análisis de Cocientes - Metales Pesados

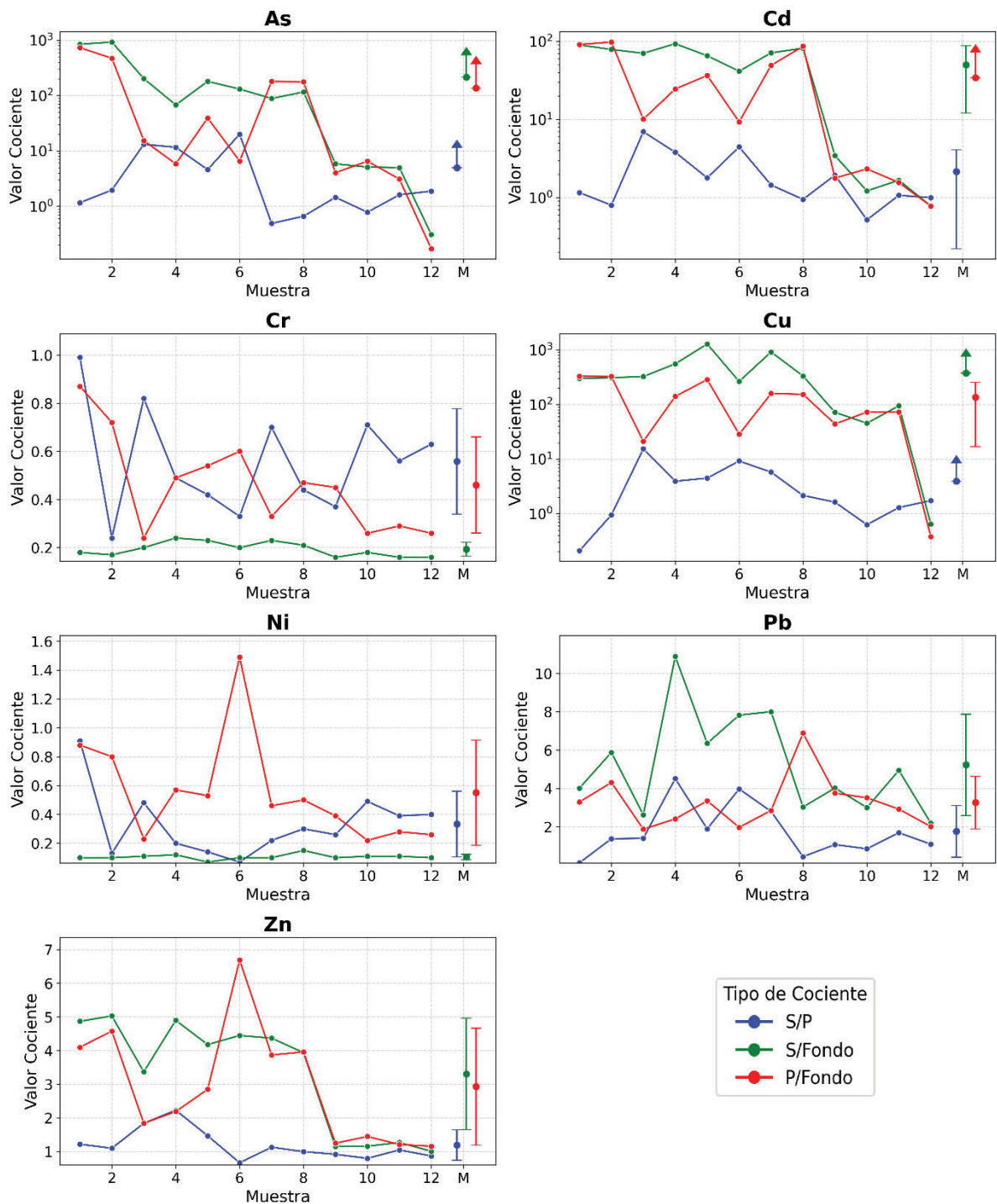


Figura 22. Diagrama de dispersión de cocientes S/P, S/FondoRudnick, P/FondoRudnick de elementos Metales Pesados.

La Figura 23 muestra las correlaciones entre metales pesados en los suelos superficiales. Se observan correlaciones positivas fuertes como Cd-Zn ( $r = 0,93$ ), Cr-Cu ( $r = 0,81$ ), Cr-Pb ( $r = 0,66$ ) y Cr-Zn ( $r = 0,65$ ), que reflejan un comportamiento conjunto de estos elementos, probablemente ligado a aportes comunes de estériles

sulfurados. También se destacan las asociaciones Cd–Cr ( $r = 0,68$ ) y Cd–Cu ( $r = 0,56$ ), que refuerzan la afinidad geoquímica de estos metales.

En contraste, el níquel (Ni) presenta correlaciones muy débiles o negativas con el resto de los metales (Ni–Cr = 0,01; Ni–Zn = 0,01; Ni–Cu = -0,42), lo que evidencia su independencia geoquímica. Este patrón sugiere que, mientras As, Cd, Cu, Pb y Zn se agrupan en un bloque geoquímico común controlado por sulfuros, el Ni se vincula más a la fracción litológica de minerales ferromagnesianos residuales, explicando su falta de integración en estas asociaciones.

**. Matriz de correlación de metales pesados en suelos superficiales (SS)**

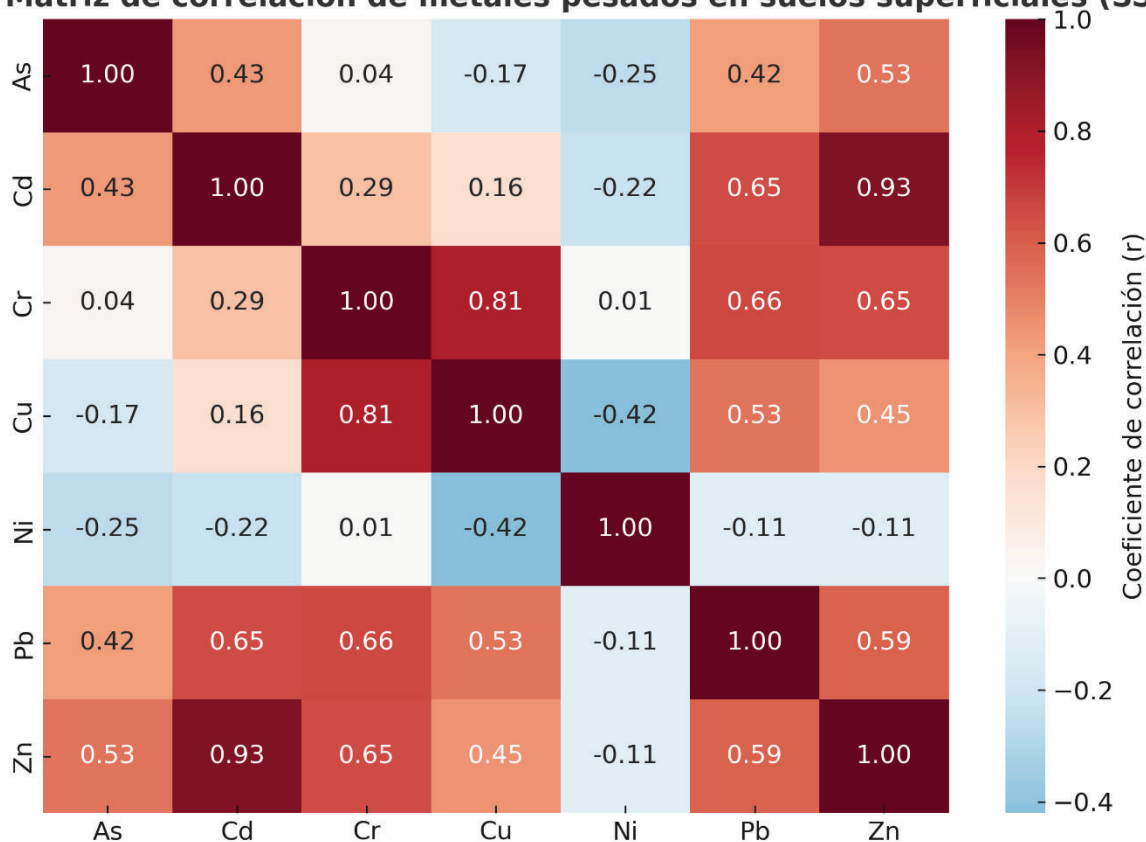


Figura 23. Matriz de correlación de Metales Pesados en suelo superficial.

En la Figura 24, correspondiente a los suelos profundos, las correlaciones se modifican respecto a la superficie. Se mantienen algunas asociaciones claras, como Cr–Cu ( $r = 0,77$ ), Cr–Zn ( $r = 0,65$ ) y Cd–Zn ( $r = 0,62$ ), que indican una continuidad parcial de los procesos sulfurados en profundidad. Sin embargo, aparecen nuevas relaciones significativas, como Ni–Cr ( $r = 0,63$ ) y Ni–Zn ( $r = 0,60$ ), que contrastan con la independencia del Ni observada en superficie. Esto refleja un cambio de comportamiento geoquímico del Ni, que en profundidad se asocia con fases más estables (óxidos o silicatos ferromagnesianos) y participa de manera más integrada en el bloque de metales.

Las correlaciones negativas son escasas, aunque se observa cierta oposición entre As y Ni ( $r = -0,19$ ), coherente con la distinta procedencia de estos elementos. En general, la matriz profunda muestra un sistema más cohesionado, donde los metales pesados presentan mayor interdependencia que en superficie, lo que sugiere una menor influencia de procesos de dispersión superficial y una mayor integración litogeoquímica.

**. Matriz de correlación de metales pesados en suelos profundos (SP)**

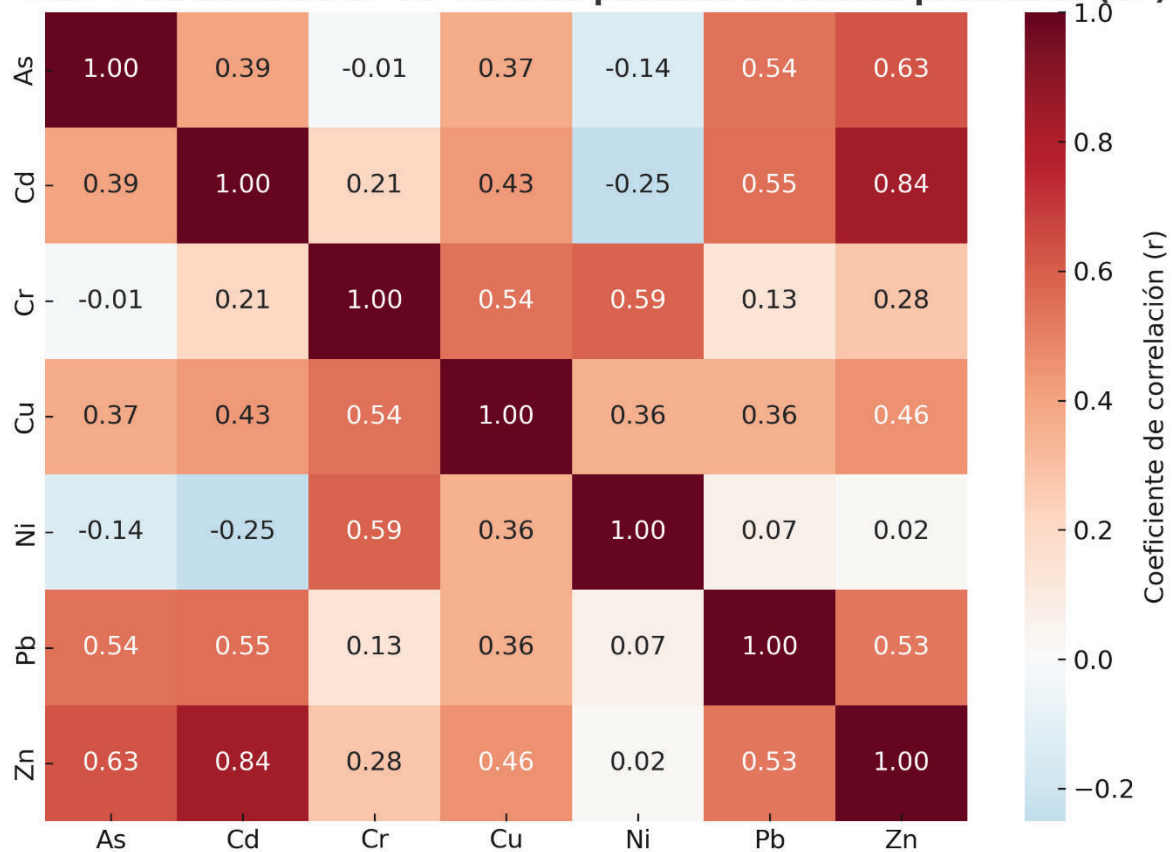


Figura 24. Matriz de correlación de Metales Pesados en suelo profundo.

En conjunto, en los suelos superficiales, el Ni muestra correlaciones muy bajas o negativas con Cu, Zn, Pb y Cd, lo que indica que no participa en las asociaciones geoquímicas dominadas por los sulfuros oxidados y sus productos de alteración. En cambio, en los suelos profundos el Ni se correlaciona de manera más consistente con Cr y Zn, integrándose en un bloque geoquímico de origen litogénico. Esta transición confirma que, mientras en superficie domina la señal antrópica procedente de los estériles sulfurados (Cu, As, Pb, Zn, Cd), en profundidad emerge con mayor claridad la señal de fondo geológico, donde el Ni se asocia a la biotita y sus productos de alteración.

### 4.3.2. Otros elementos traza.

La Tabla 12 En los suelos de la Mina Antigua Pilar, Th se mantiene en torno a 18–19 mg/kg tanto en superficie como en profundidad, con baja dispersión relativa. Estos valores son superiores al promedio de la corteza continental superior (~10–11 mg/kg) reportado por Rudnick & Gao (2014), pero coherentes con suelos desarrollados sobre granitos ricos en accesos portadores de Th, como monacita (y en menor medida xenotima), documentados en los granitos hercínicos de la Sierra de Guadarrama (Villaseca et al., 1999; Bea, 2004). Además, el punto de fondo (P12, Th = 24,7 mg/kg) confirma el control litológico y la muy baja movilidad del Th en el perfil (Kabata-Pendias, 2011).

En contraste, el U presenta una alta variabilidad y enriquecimiento: es mayor en superficie (media 42,7 mg/kg; máx. 123 mg/kg) y desciende en profundidad (23,6 mg/kg), muy por encima de los niveles típicos de suelos ( $\approx$  1–4 mg/kg) y de suelos graníticos españoles (Kabata-Pendias, 2011; Alloway, 2013; Fernández et al., 2008). y de la referencia litológica de UCC (~2–3 mg/kg, Rudnick & Gao, 2014). Este patrón es consistente con la movilidad del uranilo ( $UO_2^{2+}$ ) en condiciones oxidantes en zonas de escombreras.

Los REE ligeros (La  $\approx$ 36–37 mg/kg) y Y  $\approx$ 20–23 mg/kg muestran comportamiento estable y comparables a composiciones graníticas (La  $\sim$ 31 mg/kg; Y  $\sim$ 21 mg/kg en UCC; Rudnick & Gao, 2014), coherentes con su hospedaje en monacita/allanita (Villaseca et al., 1999; Bea, 2004). El Zr ( $\approx$  58–75 mg/kg, con alta dispersión) resulta inferior a la UCC (Zr  $\approx$  193 mg/kg en roca; Rudnick & Gao, 2014). En contraste, el Sn y el W marcan diferencias notables: en superficie el Sn supera los 90 mg/kg (máx. 214 mg/kg) y el W alcanza hasta 88 mg/kg, mientras que en profundidad disminuyen drásticamente (Sn  $\approx$ 25 mg/kg; W  $\approx$ 15 mg/kg), lo que evidencia un enriquecimiento superficial ligado a procesos de oxidación y dispersión de estériles ricos en sulfuros. Finalmente, el Tl se mantiene estable en ambos horizontes ( $\approx$ 1,5–1,7 mg/kg), con baja dispersión.

Tabla 12. Descripción estadística de las concentraciones (%) de elementos Traza en los suelos superficiales y profundos de la Mina Antigua Pilar.

Mina Antigua Pilar									
Suelo Superficial	Promedio	Mediana	SD	SD-Media	P95	P5	Máx	Min	Rango %
Th	18,8	17,8	3,72	1,31	24,0	14,3	24,8	13,4	60,5
U	42,7	29,0	35,4	12,5	102	19,0	123	18,4	245
La	36,5	35,2	5,74	2,03	45,7	31,4	48,3	31,3	46,6
Y	23,4	23,9	3,12	1,10	27,6	19,9	28,9	19,8	39,0
Sn	93,4	73,4	64,6	22,9	198	39,2	214	38,3	188
Tl	1,68	1,61	0,16	0,06	1,90	1,52	1,92	1,51	24,4
W	45,2	36,2	28,7	10,2	87,2	18,3	88,7	16,0	161
Zr	75,1	75,2	39,0	13,8	126	21,8	140	3,70	182

Mina Antigua Pilar									
Suelo Profundo	Promedio	Mediana	SD	SD-Media	P95	P5	Máx	Min	Rango %
Th	19,4	18,4	3,60	1,27	24,3	15,4	24,6	15,3	48,0
U	23,6	26,6	15,0	5,31	43,7	4,21	50,5	4,10	196
La	36,8	37,6	5,94	2,10	43,7	28,3	44,0	25,2	51,1
Y	20,1	20,7	3,26	1,15	24,0	15,6	24,6	15,5	45,3
Sn	25,4	18,8	20,2	7,15	57,6	8,63	59,5	8,00	202
Tl	1,54	1,47	0,24	0,08	1,89	1,28	1,89	1,22	43,5
W	14,8	15,3	10,2	3,59	27,3	1,97	29,0	0,60	193
Zr	58,4	68,8	32,8	11,6	92,9	11,8	94,2	11,2	142

En conjunto, los datos muestran que Th, Zr, La y Y preservan la señal litogénica granítica (accesorios resistentes), mientras que U, Sn y W reflejan procesos post-mineros (oxidación y redistribución de estériles), con mayor impacto en superficie.

En la Tabla 13 de la Mina María, los valores de Th se sitúan en torno a 20–21 mg/kg, tanto en superficie como en profundidad, con baja dispersión. Estos valores son superiores al promedio de la corteza continental superior (~10–11 mg/kg; Rudnick & Gao, 2014), pero se ajustan bien a lo esperado en suelos graníticos enriquecidos en accesorios resistentes, como monacita y zircón, ampliamente descritos en los granitos hercínicos de la Sierra de Guadarrama (Villaseca et al., 1999; Bea, 2004). Su estabilidad confirma el carácter inmóvil del Th en el perfil y su control litológico, más que antrópico (Kabata-Pendias, 2011).

El U muestra valores intermedios y más homogéneos que en la Mina Pilar: 29,4 mg/kg en superficie y 25,5 mg/kg en profundidad. Aunque sigue estando muy enriquecido respecto a suelos de referencia ( $\approx$  2–4 mg/kg, Kabata-Pendias, 2011), se observa menor dispersión que en Pilar, lo que sugiere un impacto más moderado de estériles y un comportamiento geoquímico más estable.

Los REE ligeros (La  $\approx$ 35–39 mg/kg; Y  $\approx$ 20–21 mg/kg) se mantienen con valores muy próximos a los reportados para composiciones graníticas (La  $\approx$ 30 mg/kg; Y  $\approx$ 20 mg/kg; Rudnick & Gao, 2014), en línea con su hospedaje en monacita. El Zr presenta medias de 56–66 mg/kg, con dispersión moderada, coherente con la presencia de zircón resistente, que constituye uno de los principales minerales accesorios en los granitos de Guadarrama (Villaseca et al., 1999).

En cuanto a elementos con aportes mineros, Sn y W alcanzan valores moderados (Sn  $\approx$ 18–21 mg/kg; W  $\approx$ 7–11 mg/kg) mucho más bajos que en Pilar, pero aún superiores a los rangos naturales de fondo en suelos (Sn  $\leq$ 10 mg/kg; W  $\leq$ 5 mg/kg; Kabata-Pendias, 2011), lo que evidencia cierta influencia de los estériles, aunque en menor magnitud. El Tl se mantiene constante y bajo ( $\approx$ 1,5–1,6 mg/kg), dentro de los valores habituales para suelos graníticos.

En síntesis, la Mina María muestra un perfil más equilibrado que la Mina Pilar: los elementos inmóviles (Th, Zr, La, Y) reflejan claramente el control litológico de la matriz granítica, mientras que los elementos más sensibles (U, Sn, W) presentan un enriquecimiento moderado, sin llegar a las anomalías extremas observadas en Pilar. Esto sugiere una menor influencia directa de estériles sulfurados o una mayor atenuación temporal de su impacto.

Tabla 13. Descripción estadística de las concentraciones (%) de elementos Traza en los suelos superficiales y profundos de la Mina María.

Mina María									
Suelo Superficial	Promedio	Mediana	SD	SD-Media	P95	P5	Máx	Min	Rango%
Th	20,0	20,6	1,10	0,63	20,6	18,9	20,6	18,7	9,52
U	29,4	30,9	9,20	5,31	37,0	20,6	37,7	19,5	62,0
La	35,0	36,2	5,11	2,95	39,1	30,1	39,4	29,4	28,6
Y	20,4	21,0	3,29	1,90	23,2	17,3	23,4	16,9	31,8
Sn	21,1	16,8	8,12	4,69	29,1	16,2	30,5	16,1	68,1
Tl	1,57	1,52	0,09	0,05	1,66	1,51	1,67	1,51	10,2
W	11,0	9,30	8,93	5,15	19,6	3,72	20,7	3,10	160
Zr	56,1	73,8	31,7	18,3	75,0	24,9	75,1	19,5	99,0
Suelo Profundo	Promedio	Mediana	SD	SD-Media	P95	P5	Máx	Min	Rango%
Th	21,0	22,6	3,86	2,23	23,7	17,2	23,8	16,6	34,3
U	25,5	27,2	3,09	1,78	27,3	22,4	27,3	21,9	21,2
La	38,5	38,4	4,40	2,54	42,5	34,6	43,0	34,2	22,8
Y	20,5	20,5	2,90	1,67	23,1	17,9	23,4	17,6	28,3
Sn	18,0	15,9	4,05	2,34	22,0	15,5	22,7	15,5	39,9
Tl	1,58	1,57	0,02	0,01	1,60	1,56	1,60	1,56	2,54
W	7,73	5,60	7,72	4,46	15,2	1,73	16,3	1,30	194
Zr	66,2	79,7	45,1	26,0	101	22,3	103	15,9	132

La Tabla 14 muestra las concentraciones de elementos traza en el punto de fondo (P12), donde el Th alcanza 24,7 mg/kg tanto en superficie como en profundidad. Este valor, aunque elevado respecto a suelos promedio a escala mundial ( $\approx 5\text{--}12$  mg/kg; Kabata-Pendias, 2011), es típico de suelos derivados de granitos, donde el Th se fija en minerales accesorios muy resistentes como la monacita y el zircón (El Feky et al., 2011; Heikal et al., 2024). El U, en cambio, presenta valores bajos (2,8–3,3 mg/kg), coherentes con su mayor movilidad en ambientes oxidados, lo que explica que el cociente Th/U  $\approx 6$  en P12 sea significativamente superior al valor medio  $\approx 3$  descrito para suelos (Rudnick & Gao, 2014). Este comportamiento ha sido ampliamente documentado en granitos del Macizo Ibérico, donde el Th permanece estable mientras que el U puede ser lixiviado en mayor medida, generando anomalías en el cociente Th/U (Bea, 2004; Villaseca et al., 1999; García-Tenorio et al., 2015).

En cuanto a otros elementos, el Zr presenta concentraciones elevadas ( $\approx 90\text{--}101$  mg/kg), acordes con la abundancia de zircones y su baja movilidad, mientras que Sn y W se mantienen en niveles muy bajos ( $\approx 4$  mg/kg y  $0,2\text{--}0,3$  mg/kg), lo que confirma que sus anomalías en la Mina Antigua Pilar tienen un origen claramente antrópico. En conjunto, los resultados del punto de fondo demuestran que los niveles altos de Th y Zr responden a un control litológico granítico, mientras que el bajo contenido en U confirma que los enriquecimientos detectados en las minas son consecuencia de aportes post-mineros y no de la geología de base.

*Tabla 14. Concentración de Elementos Traza en mg/kg para el punto de fondo P12, en suelos superficiales y suelos profundos.*

FONDO	Th (mg/kg)	U (mg/kg)	La (mg/kg)	Y (mg/kg)	Sn (mg/kg)	Tl (mg/kg)	W (mg/kg)	Zr (mg/kg)
SS12	24,7	2,8	31,4	18,5	4,0	1,5	0,2	89,9
SP12	24,7	3,3	32,8	24,5	3,9	1,5	0,3	101,0

Los diagramas de caja de la Figura 25 de la Mina Antigua Pilar muestran un comportamiento muy heterogéneo en determinados elementos, especialmente U, Sn y W, cuyas cajas resultan muy alargadas y acompañadas de numerosos valores atípicos en los suelos superficiales. Esto refleja una marcada dispersión y la presencia de picos locales asociados a la influencia de estériles mineros. En contraste, los elementos más inmóviles como Th, La, Y y Tl presentan cajas compactas, medianas centradas y prácticamente sin valores atípicos, lo que confirma su control litológico y su baja movilidad en el sistema. En los suelos profundos, aunque las cajas de U, Sn y W tienden a acortarse, se mantiene una cierta dispersión, lo que indica una atenuación parcial del impacto minero conforme se profundiza en el perfil.

Destacan los suelos superficiales (SS):

- U: valor atípico en SS4 (123 mg/kg) y SS5 (63,6 mg/kg), muy superiores al resto ( $<40$  mg/kg).
- Sn: máximos en SS4 (169 mg/kg) y SS5 (214 mg/kg), que contrastan con valores  $<100$  mg/kg en otras muestras.
- W: concentraciones elevadas en SS4 (88,7 mg/kg) y SS5 (84,4 mg/kg), frente a  $<50$  mg/kg en la mayoría de las muestras.
- Zr: SS4 muestra el valor más alto (140 mg/kg), destacando sobre los demás ( $\approx 55\text{--}100$  mg/kg).

Mientras que en los suelos profundos (SP):

- U: anomalías claras en SP2 (50,5 mg/kg) frente a la mayoría  $<30$  mg/kg.
- W: valores muy bajos en SP6 (0,6 mg/kg) y SP3 (4,5 mg/kg), en contraste con SP1 y SP2 ( $>20$  mg/kg).
- Zr: valores atípicos en SP9 (103 mg/kg) y SP4 (94 mg/kg), frente a  $<80$  mg/kg en el resto.

## Concentración de Elementos Traza - Mina Antigua Pilar

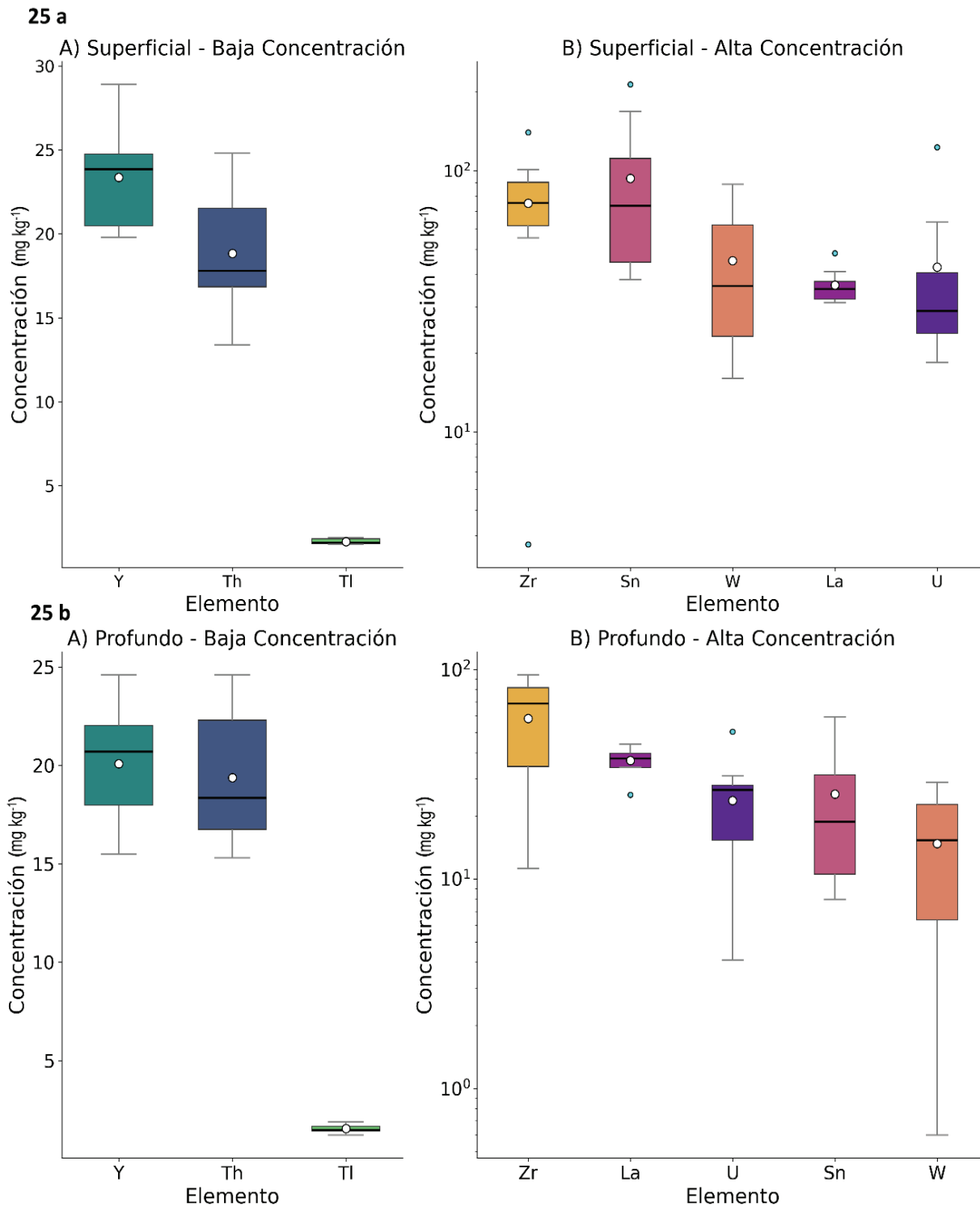


Figura 25. Diagrama de caja con la concentración de elementos Traza en la mina Antigua Pilar. 25a. Suelo Superficial. 25b. Suelo Profundo. Cada caja representa el rango intercuartílico (Q1–Q3), con la línea central indicando la mediana y el círculo blanco la media. Los bigotes muestran el rango de los datos sin valores extremos, mientras que los puntos situados fuera de los bigotes corresponden a valores atípicos.

En la figura 26 correspondiente a Mina María, los diagramas de caja reflejan un escenario mucho más homogéneo y estable que en Pilar. La mayoría de los elementos

presentan cajas compactas y simétricas, sin valores atípicos relevantes, lo que sugiere una geoquímica más uniforme.

El U mantiene cajas bien definidas, pero sin extremos, lo que confirma un enriquecimiento moderado respecto al fondo, sin alcanzar los niveles extremos registrados en Pilar. Por su parte, el W y el Sn muestran baja dispersión y concentraciones uniformes, mientras que los elementos inmóviles Th, La, Y y Tl permanecen estables y sin alteraciones notables. En conjunto, la figura 26 confirma que la Mina María conserva un perfil más equilibrado y menos influido por los estériles, en claro contraste con la heterogeneidad de Pilar.

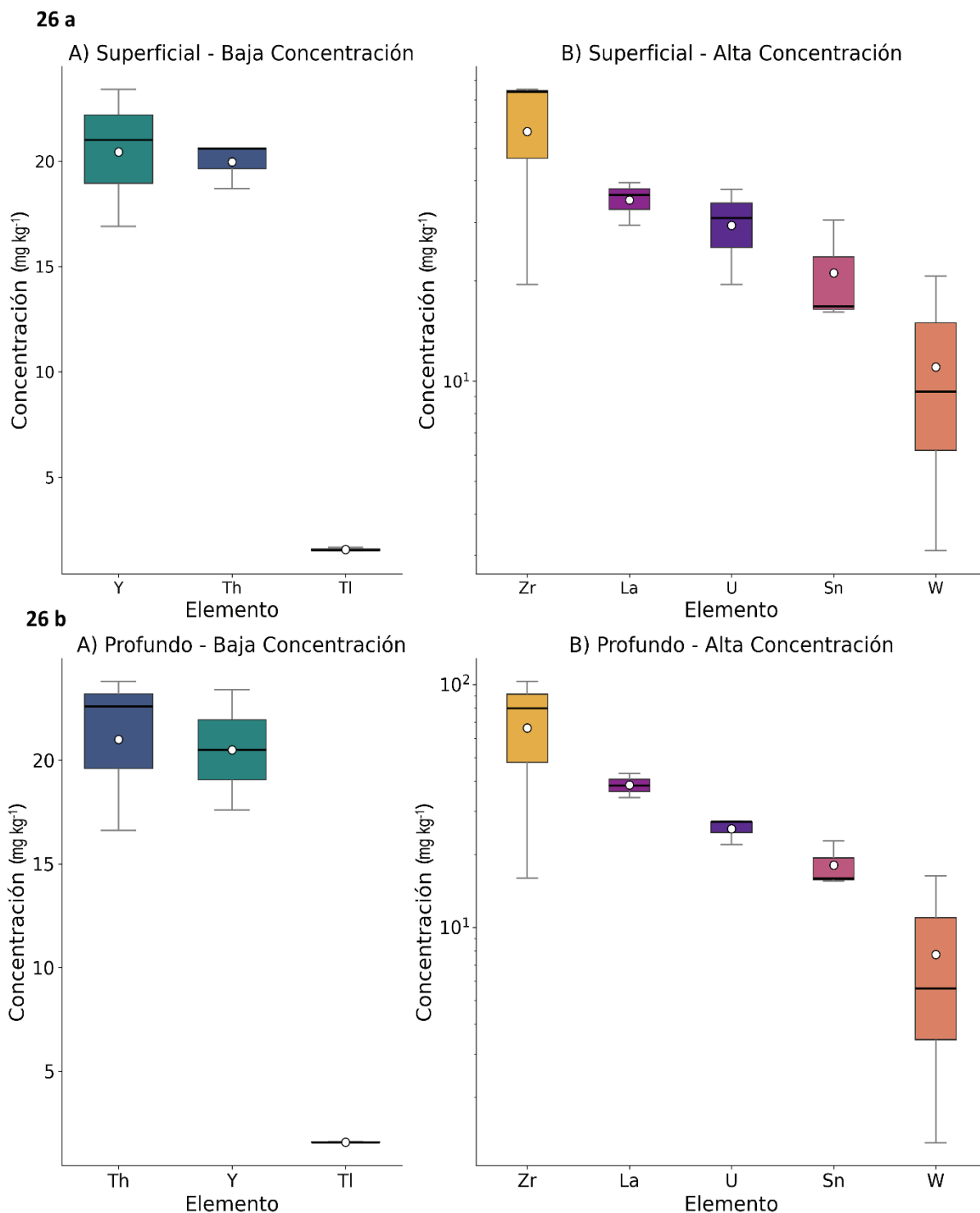
En las concentraciones de elementos traza destaca de los suelos superficiales (SS):

- U: SS11 (37,7 mg/kg) es superior a SS9 (30,9 mg/kg) y SS10 (19,5 mg/kg).
- Sn: SS11 (30,5 mg/kg) es más alto que SS9–SS10 (<17 mg/kg).
- W: valores muy bajos en SS10 (3,1 mg/kg) frente a SS9 y SS11 (>9 mg/kg).

En los suelos profundos (SP):

- U: SP2 (50,5 mg/kg) destaca claramente frente a SP9–SP11 (<30 mg/kg).
- W: SP6 (0,6 mg/kg) y SP11 (1,3 mg/kg) son anomalías a la baja, mientras SP2 (29 mg/kg) es el máximo.
- Zr: SP9 (103 mg/kg) se ubica como valor atípico frente a otros que rondan 70–80 mg/kg.

## Concentración de Elementos Traza - Mina María



*Figura 26. Diagrama de caja con la concentración de elementos Traza en la mina María. 26a. Suelo Superficial. 26b. Suelo Profundo. Cada caja representa el rango intercuartílico (Q1–Q3), con la línea central indicando la mediana y el círculo blanco la media. Los bigotes muestran el rango de los datos sin valores extremos, mientras que los puntos situados fuera de los bigotes corresponden a valores atípicos.*

La comparación entre ambas minas muestra que, mientras en Antigua Pilar predominan la heterogeneidad y las anomalías extremas en U, Sn y W, en Mina María

los diagramas reflejan un patrón mucho más homogéneo, con enriquecimientos moderados y sin valores atípicos destacados. En conjunto, los resultados confirman que Pilar está fuertemente condicionado por la influencia de estériles, mientras que María conserva un comportamiento geoquímico más estable y cercano al fondo natural.

La Figura 27 muestra el análisis de cocientes calculados frente a los valores de Rudnick & Gao (2004) para todos los puntos incluyendo el punto de fondo local. Este enfoque permite distinguir entre el control litológico propio de los suelos graníticos y las aportaciones antrópicas derivadas de los estériles mineros.

Los elementos inmóviles (Th, La, Y y Zr) presentan cocientes S/Fondo y P/Fondo moderados ( $\approx 1-2$ ), con valores cercanos a la unidad en S/P. Esto indica que sus concentraciones en superficie y en profundidad son coherentes con la litología granítica de la Sierra de Guadarrama, enriquecidas respecto a la media de la corteza continental superior por la presencia de fases resistentes como monacita y circón.

En contraste, el uranio (U) muestra los mayores enriquecimientos, con cocientes S/Fondo y P/Fondo de hasta dos órdenes de magnitud sobre UCC, lo que confirma un aporte anómalo ligado a los estériles sulfurados. El cociente S/P se mantiene próximo a la unidad, aunque con picos en suelos superficiales, lo que evidencia que la anomalía afecta a ambos horizontes, con mayor intensidad en superficie. Patrones similares se observan en Sn y W, cuyos cocientes frente a Rudnick son consistentemente  $>1$ , con máximos en superficie, señalando aportes exógenos vinculados a la actividad minera. Por último, el Tl muestra cocientes ligeramente superiores a 1, sin grandes diferencias entre horizontes, lo que refleja un comportamiento más estable.

En síntesis, los cocientes confirman que mientras Th, La, Y y Zr responden al control litológico del granito, el U, Sn y W registran un claro enriquecimiento antrópico, con una señal más marcada en suelos superficiales.

## Análisis de Cocientes - Elementos Traza

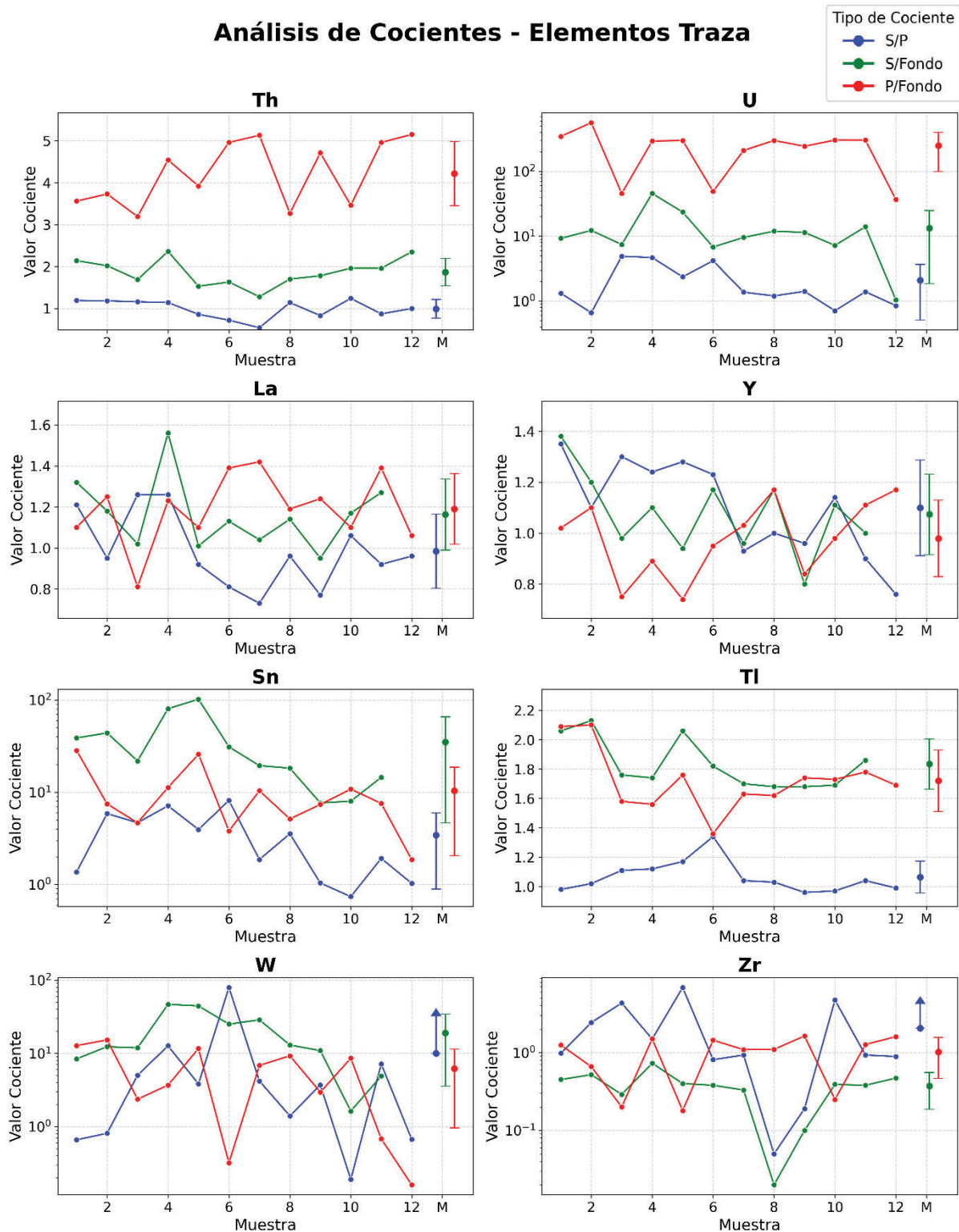


Figura 27. Diagrama de dispersión de cocientes S/P, S/FondoRudnick, P/FondoRudnick de elementos Traza.

En los suelos superficiales (Figura 18), la matriz de correlación revela dos bloques geoquímicos diferenciados. Por un lado, Th, La, Y y Zr muestran correlaciones fuertes y positivas entre sí ( $r = 0,75-0,89$ ), reflejando su control litogénico por minerales accesorios resistentes como monacita y zircón. Por otro, Sn y W presentan también

una relación estrecha ( $r = 0,81$ ), a la que se suman correlaciones moderadas de U con Sn y W, lo que apunta a una afinidad con fases hidrotermales o secundarias. En contraste, U mantiene correlaciones muy bajas con Th y las REEs ( $r < 0,15$ ), lo que confirma su mayor movilidad en condiciones oxidadas, mientras que Tl aparece prácticamente independiente del resto de elementos.

Matriz de correlación de elementos traza en suelos superficiales

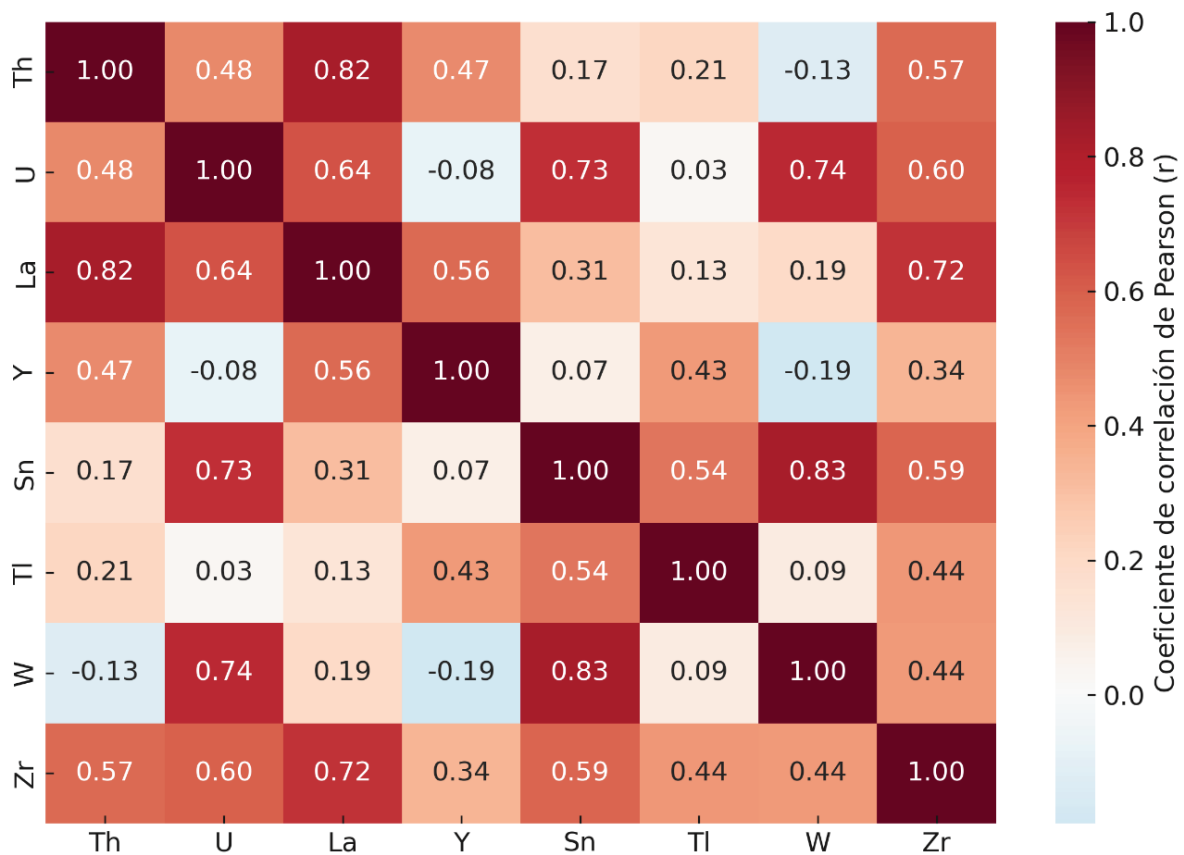


Figura 28. Matriz de correlación de elementos Traza en suelo superficial.

En los suelos profundos (Figura 19), las asociaciones cambian de manera notable. El bloque litogénico Th–La–Y–Zr se mantiene con fuerza ( $r = 0,71–0,82$ ), pero el uranio pasa a integrarse de manera clara en un bloque hidrotermal junto a Sn y W, con correlaciones muy altas ( $r = 0,72–0,84$ ). Este patrón indica que, en profundidad, el U se retiene con mayor estabilidad en fases hidrotermales, a diferencia de lo observado en superficie. El Tl, de nuevo, se comporta como un elemento independiente, sin integrarse en ninguno de los bloques principales.

### Matriz de correlación de elementos traza en suelos profundos

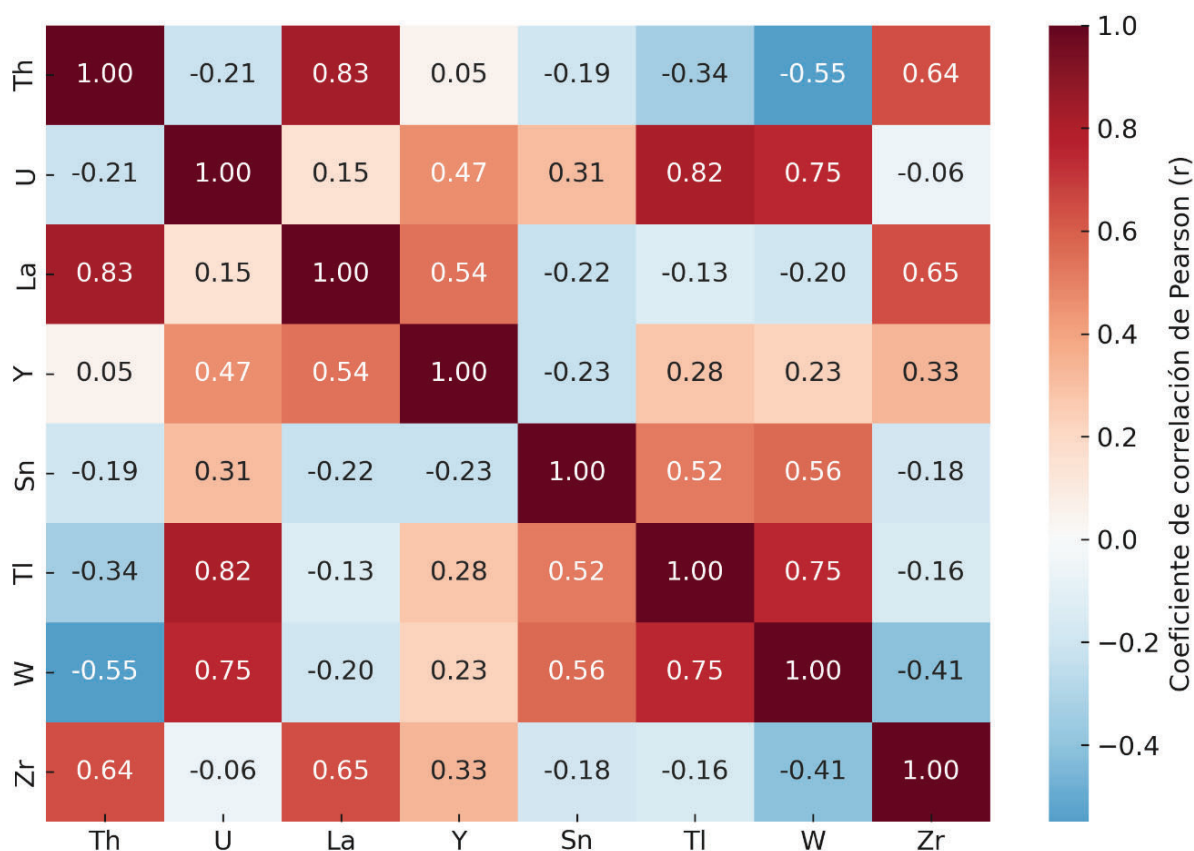


Figura 29. Matriz de correlación de elementos Traza en suelo profundo.

En conjunto, la comparación entre ambos horizontes confirma que Th, La, Y y Zr se comportan como elementos inmóviles controlados por fases resistentes, mientras que el U refleja un comportamiento mucho más dinámico: independiente y móvil en superficie, pero estrechamente vinculado a Sn y W en profundidad. Este contraste subraya la influencia de las condiciones redox y del control mineralógico en la distribución de los elementos traza en los suelos de Colmenarejo.

#### 4.4. Índices de contaminación

Con el fin de evaluar la intensidad de contaminación por metales pesados, se calculan los factores de contaminación (CF<sub>ij</sub>) para cada elemento i en la muestra j, empleando como **fondos locales las muestras SS12 (superficial) y SP12 (profundo)**. Tal como se definió en materiales y métodos, se han calculado los valores de MCD para las diferentes muestras, y en las figuras 30 y 31 se representan los resultados obtenidos.

La clasificación del MCD se ha realizado siguiendo a Abraham y Parker (2008):

- $MCD < 1,5$  → Nulo a muy bajo grado de contaminación
- $1,5 \leq MCD < 2$  → Bajo grado de contaminación
- $2 \leq MCD < 4$  → Moderado grado de contaminación

- $4 \leq \text{MCD} < 8$  → Alto grado de contaminación
- $8 \leq \text{MCD} < 16$  → Muy alto grado de contaminación
- $16 \leq \text{MCD} < 32$  → Extremadamente alto grado de contaminación
- $\text{MCD} \geq 32$  → Ultra alto grado de contaminación

La Figura 30 muestra la evaluación del grado de contaminación mediante el índice MCD (Abraham y Parker, 2008). Todos los valores superan ampliamente el umbral de  $\text{MCD} \geq 32$ , clasificándose en la categoría de ultra alto grado de contaminación. En los suelos superficiales destacan SS1, SS2 y SS5, con valores entre 370 y 508, mientras que SS9–SS11 presentan concentraciones más bajas, aunque todavía dentro de la categoría extrema. En los suelos profundos, los valores más críticos corresponden a SP1 ( $\approx 772$ ) y SP2 ( $\approx 550$ ), confirmando que estas zonas concentran el mayor grado de alteración geoquímica. Incluso los puntos menos impactados, como SP10–SP12, mantienen valores significativamente superiores al límite de contaminación. Una conclusión muy relevante es que Mina Antigua Pilar (puntos 1 a 8), presenta valores para el MCD muy superiores a 32 (**grado de contaminación extremo**), mientras que en Mina María los MCD son muy inferiores SP9 ( $\approx 21,41$ ) siendo el inferior y SP10 ( $\approx 34,33$ ) el superior.

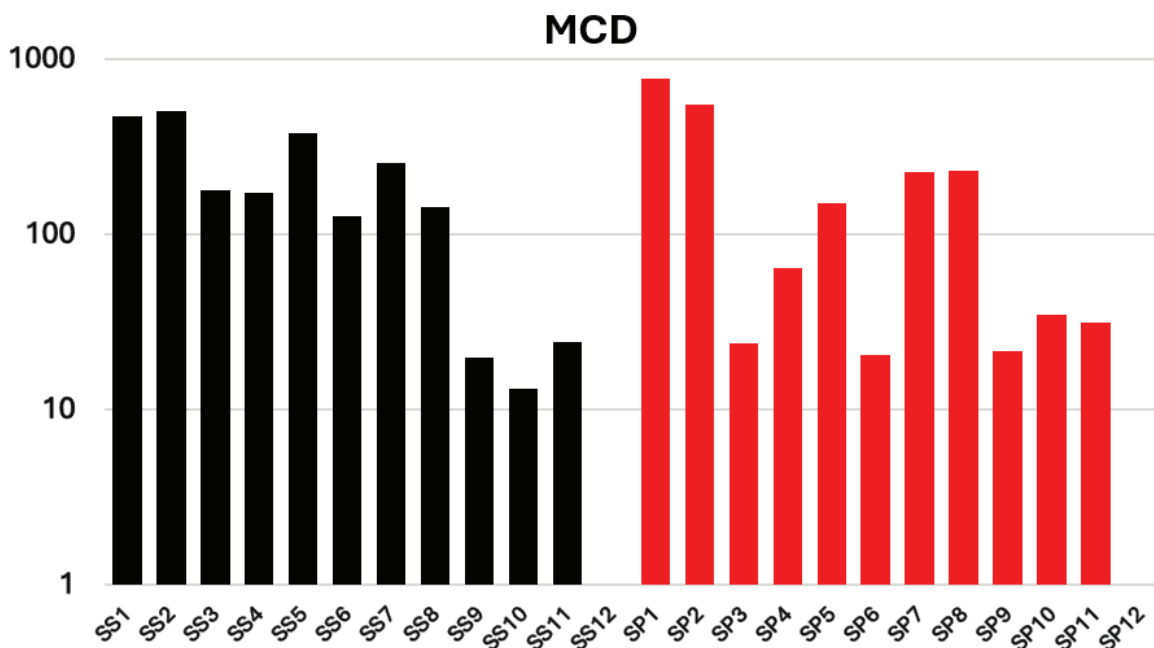


Figura 30. Clasificación del MCD se ha realizado siguiendo a Abraham y Parker (2008), se muestra en escala log:

Clasificación del índice de riesgo ecológico potencial (Hakanson, 1980): RI (Risk Index) Intensidad del Riesgo

- $\text{RI} < 150$       Bajo riesgo ecológico
- $150 \leq \text{RI} < 300$       Riesgo ecológico moderado
- $300 \leq \text{RI} < 600$       Riesgo ecológico considerable

- $RI \geq 600$  Riesgo ecológico muy alto

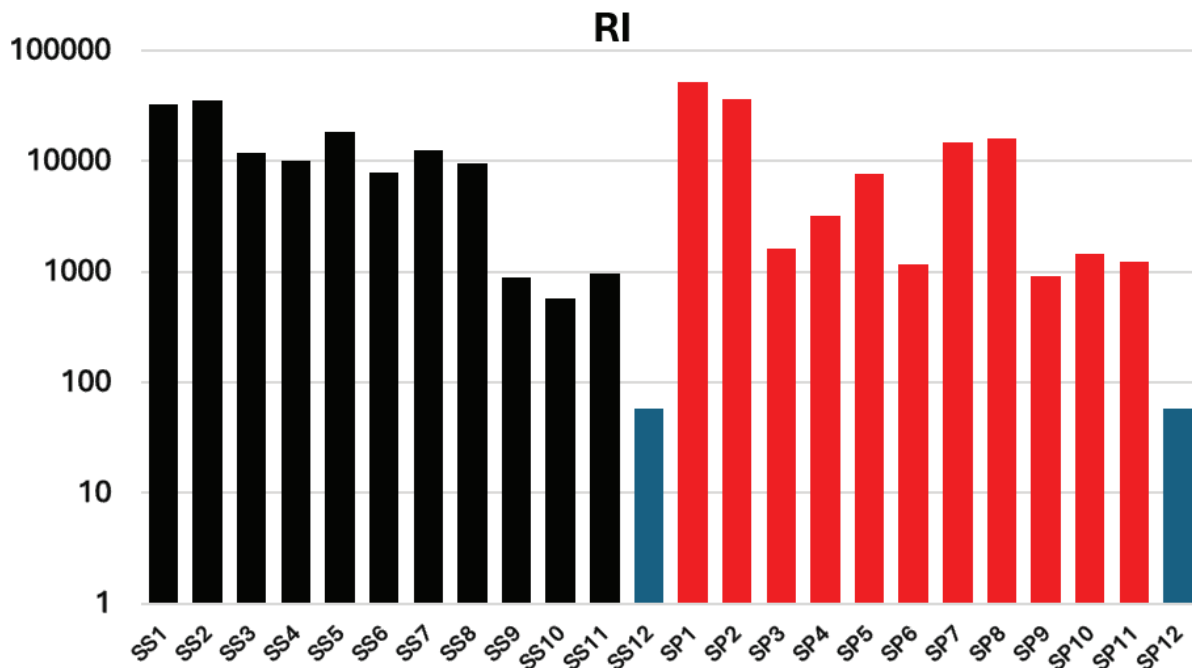


Figura 31. Clasificación del índice de riesgo ecológico potencial (Hakanson, 1980), en escala log

La figura 31 representa el índice de riesgo ecológico potencial (RI) evidencia que la mayoría de los puntos de Mina Pilar superan ampliamente los umbrales definidos por Hakanson (1980). el cual refuerza esta tendencia al situar la mayoría de las muestras en la categoría de riesgo muy alto ( $RI \geq 600$ ). Los valores más extremos se registran en SP1 ( $\approx 51.930$ ) y SP2 ( $\approx 36.000$ ), mientras que en superficie destacan SS1 y SS2 ( $\approx 33.000$ – $35.000$ ). En contraste, los puntos SS9–SS11 y SP10–SP12 alcanzan valores menores, aunque siempre por encima de los umbrales de riesgo considerable.

En conjunto, las Figuras 30 y 31 evidencian que los suelos del área de estudio presentan un impacto extremo por metales pesados. La coincidencia de resultados en ambas metodologías confirma que la contaminación es generalizada y persistente, con implicaciones severas para la calidad ambiental y la necesidad de estrategias de gestión y remediación.

## 5. CONCLUSIONES

A continuación, resumimos las principales conclusiones obtenidas en este trabajo:

1. La caracterización fisicoquímica y geoquímica de los suelos de Colmenarejo ha permitido identificar diferencias claras entre los entornos de la Antigua Mina Pilar y de la Mina María. En la primera se observan anomalías geoquímicas marcadas, con valores extremos de Cu y As que superan en 2-4 órdenes de magnitud a los valores de fondo, mientras que, en la segunda mina, las concentraciones son más uniformes, o sea, con menor dispersión y enriquecimientos moderados.
2. Los análisis mineralógicos confirman la matriz granítica original (cuarzo, feldspatos y micas) y la presencia puntual de sulfuros (ej. covelina en SS5), que explican la aparición de anomalías en elementos como Cu y As.
3. La formación de fases minerales secundarias y los procesos de alteración superficial se reflejan en la diferenciación entre los horizontes superficiales y profundos.
4. El análisis de los radioelementos muestra que el Th mantiene concentraciones estables tanto en la Mina Pilar como en la Mina María, con valores comparables a los de suelos graníticos españoles ( $\approx 15\text{--}20$  mg/kg), pero diferente al promedio mundial reportado por Rudnick y Gao (2014), que es de 10 mg/kg con un 10% de desviación estándar. Esta estabilidad confirma su baja movilidad y lo valida como trazador litológico. En contraste, el U presenta mayores variaciones y enriquecimientos en puntos concretos, reflejando su mayor susceptibilidad a procesos de movilización asociados a la alteración de estériles.
5. La mayoría de los elementos (U, Cu, As, Pb, Zn) están significativamente enriquecidos en las zonas mineras, con relación al fondo de la zona (punto 12). Este enriquecimiento, que alcanza hasta tres órdenes de magnitud en algunos casos, evidencia la persistencia de la contaminación vinculada a los vertidos de estériles.
6. Los índices de contaminación (MCD) y el índice de riesgo ecológico potencial (RI) corroboran estas diferencias; la mina Antigua Pilar presenta valores clasificados como ultra alto grado de contaminación y muy alto riesgo ecológico, especialmente en SP1–SP2 y SS1–SS2, mientras que la Mina María refleja grados de contaminación más bajos, situándose en categorías de bajo a moderado impacto.
7. En conjunto, los resultados demuestran que la Antigua Pilar constituye un foco

activo de alteración geoquímica y contaminación por metales pesados y radioelementos, mientras que la Mina María, aunque presenta enriquecimientos respecto al fondo, mantiene un perfil más homogéneo y próximo a la litología granítica regional.

## 6. REFERENCIAS

- Abraham, G. M. S., & Parker, R. J. (2008). Assessment of heavy metal enrichment factors and the degree of contamination in marine sediments from Tamaki Estuary, Auckland, New Zealand. *Environmental Monitoring and Assessment*, 136(1–3), 227–238. <https://doi.org/10.1007/s10661-007-9678-2>
- Alloway, B. J. (2013). *Heavy metals in soils: Trace metals and metalloids in soils and their bioavailability* (3rd ed.). Springer. <https://doi.org/10.1007/978-94-007-4470-7>
- Bea, F. (2004). The palaeozoic basement of the Central Iberian Zone: New insights from geochemistry. *Geological Society, London, Special Publications*, 230(1), 295–313. <https://doi.org/10.1144/GSL.SP.2004.230.01.14>
- Boyle, R. W. (1982). *Geochemical prospecting for thorium and uranium deposits*. Elsevier.
- Cuney, M. (2009). The extreme diversity of uranium deposits. *Mineralium Deposita*, 44(1), 3–9. <https://doi.org/10.1007/s00126-008-0223-1>
- Cuney, M., & Kyser, K. (2009). *Uranium geochemistry, mineralogy, geology, exploration and resources*. Short Course Series, 39. Mineralogical Association of Canada.
- European Commission. (2013). Council Directive 2013/59/Euratom laying down basic safety standards for protection against the dangers arising from exposure to ionising radiation. *Official Journal of the European Union*, L13, 1–73. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX:32013L0059>
- El Feky, M. G., El Mowafy, A. A., & Abdel Warith, A. (2011). Mineralogy, geochemistry, radioactivity and environmental impacts of Gabal Marwa granites, southeastern Sinai, Egypt. *Chinese Journal of Geochemistry*, 30(4), 399–414. <https://doi.org/10.1007/s11631-011-0499-1>
- Fernández-Caliani, J. C., Barba-Brioso, C., & Romero, A. (2013). Geochemistry of soils impacted by mining: A case study from the Iberian Pyrite Belt (Spain). *Journal of Geochemical Exploration*, 128, 35–47. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2013.01.001>

- Fernández-Caliani, J. C., Galán, E., & Miras, A. (2009). Influence of mine wastes on the regional geochemical pattern of soils: Results from a large-scale study in the Iberian Pyrite Belt (SW Spain). *Applied Geochemistry*, 24(9), 1912–1922. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2009.07.008>
- Fernández, J. A., Carballeira, A., & Aboal, J. R. (2012). Use of native mosses as biomonitors of heavy metals and radionuclides in terrestrial ecosystems. *Ecological Indicators*, 13(1), 267–277. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2011.06.002>
- García-Guinea, J., et al. (1998). Uranium minerals from the Sierra de Guadarrama granites (Spain). *The Canadian Mineralogist*, 36(4), 1181–1194.
- García Ruiz, A., & López Jiménez, M. (2023). La minería histórica en Colmenarejo. “Antigua Pilar” y otras minas (Edición digital revisada y ampliada). Colmenarejo: Ayuntamiento de Colmenarejo.
- García-Tenorio, R., et al. (2024). Model of U and <sup>226</sup>Ra uptake by *Spergularia rubra* (L.) J. Presl & C. Presl in an area affected by Cu ore mining. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. <https://doi.org/10.1007/s10967-024-09294-y>
- García-Tenorio, R., et al. (2024). Radiological characterization of the tailings of an abandoned copper mine using a neural network and geostatistical analysis through the Co-Kriging method. *Environmental Geochemistry and Health*. <https://doi.org/10.1007/s10653-024-01724-3>
- Heikal, M. T. S., Shereif, A. S., & Azer, M. K. (2024). Gamma activity concentrations (<sup>226</sup>Ra, <sup>232</sup>Th, <sup>40</sup>K) of mineralized Homret Akarem composite granitic pluton, Egyptian Nubian Shield: environmental hazards assessment. *Journal for Environmental Integration*. <https://doi.org/10.1007/s41207-024-00589-x>
- International Atomic Energy Agency (IAEA). (2004). Measurement of radionuclides in food and the environment. Technical Reports Series No. 295. Vienna: IAEA. <https://www.iaea.org/publications/2956>
- International Atomic Energy Agency (IAEA). (2010). Handbook of parameter values for the prediction of radionuclide transfer in terrestrial and freshwater environments. Technical Reports Series No. 472. Vienna: IAEA.
- Instituto Geológico y Minero de España (IGME). (1981). Mapa geológico de España. MAGNA 1:50.000. Madrid: IGME.
- Kabata-Pendias, A. (2011). Trace elements in soils and plants (4th ed.). CRC Press.

- Klein, C., & Dutrow, B. (2007). *Manual of mineral science* (23rd ed.). John Wiley & Sons.
- Le Bas, M. J., & Streckeisen, A. (1991). The IUGS systematics of igneous rocks. *Journal of the Geological Society*, 148(5), 825–833. <https://doi.org/10.1144/gsjgs.148.5.0825>
- López-Berdonces, M. A., García-Guinea, J., García-Tenorio, R., & Fernández-Caliani, J. C. (2020). Natural radioactivity in soils and rocks from mining areas of the Iberian Peninsula. *Journal of Environmental Radioactivity*, 211, 106085. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2019.106085>
- Lottermoser, B. G. (2010). *Mine wastes: Characterization, treatment, environmental impacts* (3rd ed.). Springer.
- Martínez-Catalán, J. R., et al. (2004). Evolution of arc complexes and orogenic belts: A study of the Iberian Massif. *Tectonophysics*, 389(1–2), 195–225. <https://doi.org/10.1016/j.tecto.2004.07.011>
- Micó, C., Peris, M., Recatalá, L., & Sánchez, J. (2007). Baseline values for heavy metals in agricultural soils in an European Mediterranean region. *Science of the Total Environment*, 378(1–2), 13–17. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2007.01.010>
- Nesse, W. D. (2012). *Introduction to mineralogy* (2nd ed.). Oxford University Press.
- Rudnick, R. L., & Gao, S. (2014). Composition of the continental crust. In R. L. Rudnick (Ed.), *Treatise on Geochemistry* (2nd ed., Vol. 4, pp. 1–51). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.00301-6>
- Streckeisen, A. (1974). Classification and nomenclature of plutonic rocks: Recommendations of the IUGS Subcommittee on the Systematics of Igneous Rocks. *Geologische Rundschau*, 63(2), 773–786. <https://doi.org/10.1007/BF01820841>
- Suárez Cerrón, J. C. (2024). *Caracterización radiológica de jales de una mina de cobre abandonada mediante una red neuronal y análisis geoestadístico mediante el método de co-krigeado* (Tesis de licenciatura). Universidad Nacional Federico Villarreal. Repositorio Institucional UNFV. <https://repositorio.unfv.edu.pe/>
- United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation (UNSCEAR). (2000). *Sources and effects of ionizing radiation: UNSCEAR 2000 Report to the General Assembly, with scientific annexes*. United Nations, New York. <https://www.unscear.org/unscear/en/publications/2000.html>

- United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation (UNSCEAR). (2008). Sources and effects of ionizing radiation: UNSCEAR 2008 Report to the General Assembly, with scientific annexes. United Nations, New York.
- Villaseca, C., Orejana, D., & Pérez-Soba, C. (2012). Crustal growth and tectonic setting of the Central Iberian Zone batholith (Spain): Constraints from the geochemistry of granitoids. *Lithos*, 153, 74–92. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2012.05.009>
- Villaseca, C., et al. (1999). Granitoids of the Spanish Central System: Geochemistry and petrogenesis. *Journal of Petrology*, 40(3), 461–491. <https://doi.org/10.1093/petroj/40.3.461>
- Villa, M., Manjón, G., García-Tenorio, R., & Vioque, I. (2011). Natural radioactivity and radiation exposure at the abandoned uranium mine of La Haba (Spain). *Journal of Environmental Radioactivity*, 102(1), 28–36. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2010.09.007>

## 7. ANEXOS

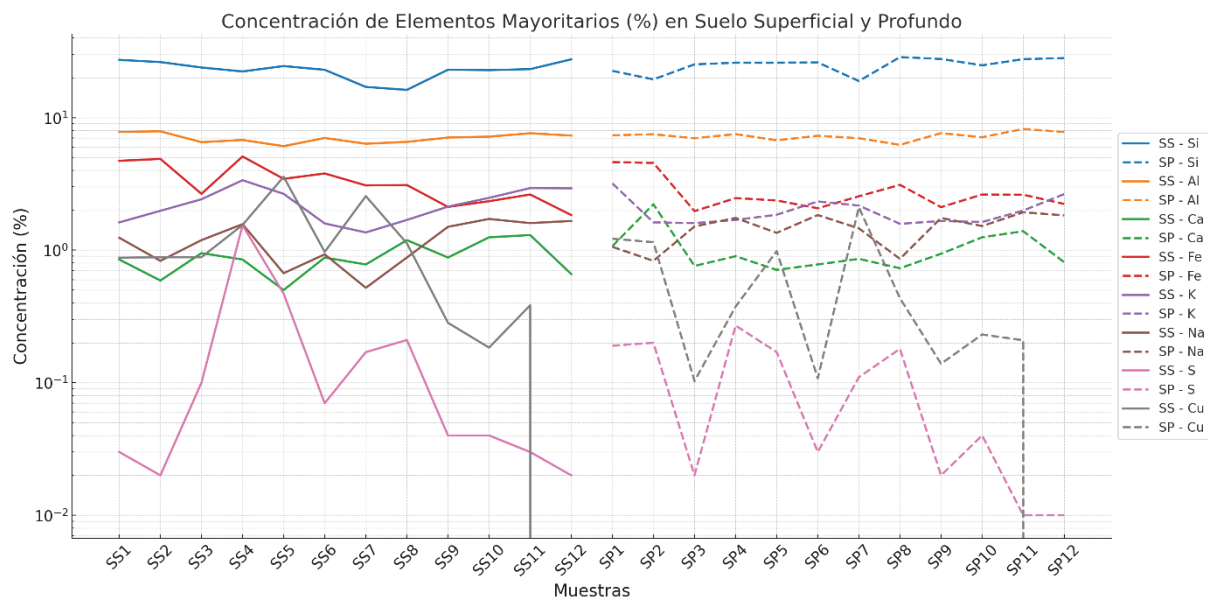
**ANEXO 1.** Tabla de concentraciones (%) de los minerales detectados respecto al total de fracción cristalina.

MINERALES	SS1	SS2	SS3	SS4	SS5	SS6	SS7	SS8	SS9	SS10	SS11	SS12
<b>Cuarzo</b> (SiO <sub>2</sub> )	40,7	36,6	36,5	29,5	47,5	37,9	30,8	24,8	37,9	29,2	34,8	35,6
<b>Microcline</b> (KAISi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> )	18,1	26,4	28,8	27,1	19,6	X	17,2	26,9	29,4	31,3	25,7	18
<b>Microcline Intermediate</b> (K <sub>0,92</sub> Na <sub>0,08</sub> Al <sub>0,99</sub> Si <sub>3,01</sub> O <sub>8</sub> )	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	18,1
<b>Sanidine</b> (KAISi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> )	X	X	X	X	X	18,7	X	X	X	X	X	X
<b>Orthoclase</b> (KAISi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> )	5,6	7,9	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
<b>Albite</b> (NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> )	X	X	X	X	X	X	X	X	X	9,5	X	X
<b>Albite</b> ((Na <sub>0,98</sub> Ca <sub>0,02</sub> )(Al <sub>1,02</sub> Si <sub>2,98</sub> O <sub>8</sub> ))	X	X	23,7	X	X	X	X	21,3	27	X	X	26,9
<b>Albite Low Calcian</b> (Na <sub>0,75</sub> Ca <sub>0,25</sub> )Al <sub>1,26</sub> Si <sub>2,74</sub> O <sub>8</sub> )	16,9	26,3	X	23,7	X	X	X	X	X	23,8	31,6	X
<b>Albite Low Calcian</b> (Na <sub>0,84</sub> Ca <sub>0,16</sub> )Al <sub>1,26</sub> Si <sub>2,74</sub> O <sub>8</sub> )	X	X	X	X	X	17,2	12,6	X	X	X	X	X
<b>Albite High Potassium</b> (K <sub>0,22</sub> Na <sub>0,78</sub> )(AlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> )	X	X	X	11,6	X	X	X	X	X	X	X	X
<b>Phengite 2M1 Fe-rich</b> (K(AlFe) <sub>2</sub> AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> )	18,7	X	X	X	13	16,9	X	X	X	X	7,9	1,5
<b>Muscovite 3T</b> K(Al <sub>1,91</sub> Fe <sub>0,09</sub> )(AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> )	X	2,8	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
<b>Muscovite 2TMRG#1</b> (K <sub>0,82</sub> Na <sub>0,18</sub> )(Fe <sub>0,03</sub> Al <sub>1,97</sub> )(AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> )	X	X	11	8,1	X	X	26,3	27,1	5,7	6,2	X	X
<b>Potassium Aluminum Silicate Hydrate</b> (K <sub>10,32</sub> (Si <sub>2,17</sub> Al <sub>10,03</sub> O <sub>64</sub> )(H <sub>2</sub> O) <sub>24,32</sub> )	X	X	X	X	X	9,3	12	X	X	X	X	X
<b>Enstatite</b> (MgSiO <sub>3</sub> )	X	X	X	X	X	X	1,1	X	X	X	X	X
<b>Covellite</b> (CuS)	X	X	X	X	19,8	X	X	X	X	X	X	X

**ANEXO 2.** Tabla con la concentración en porcentaje para todos los elementos mayoritarios para las muestras de suelo superficial (SS) y suelo profundo (SP).

<b>Elementos mayoritarios (%) Suelo Superficial</b>								
<b>Cod.</b>	<b>Si</b>	<b>Al</b>	<b>Ca</b>	<b>Fe</b>	<b>K</b>	<b>Na</b>	<b>S</b>	<b>Cu</b>
<b>SS1</b>	27,25	7,8	0,85	4,72	1,62	1,24	0,03	0,876
<b>SS2</b>	26,25	7,88	0,59	4,88	1,98	0,83	0,02	0,885
<b>SS3</b>	23,88	6,53	0,95	2,66	2,42	1,19	0,1	0,885
<b>SS4</b>	22,29	6,78	0,85	5,09	3,37	1,57	1,54	1,55
<b>SS5</b>	24,49	6,09	0,5	3,45	2,66	0,67	0,47	3,579
<b>SS6</b>	22,94	7,02	0,88	3,79	1,59	0,93	0,07	0,97
<b>SS7</b>	17,04	6,35	0,78	3,08	1,36	0,52	0,17	2,557
<b>SS8</b>	16,19	6,56	1,19	3,1	1,69	0,88	0,21	1,126
<b>SS9</b>	22,98	7,07	0,88	2,12	2,13	1,5	0,04	0,283
<b>SS10</b>	22,81	7,18	1,25	2,34	2,48	1,72	0,04	0,184
<b>SS11</b>	23,21	7,62	1,3	2,63	2,94	1,6	0,03	0,384
<b>SS12</b>	27,52	7,32	0,66	1,84	2,93	1,66	0,02	0
<b>Elementos mayoritarios (%) Suelo Profundo</b>								
<b>Cod.</b>	<b>Si</b>	<b>Al</b>	<b>Ca</b>	<b>Fe</b>	<b>K</b>	<b>Na</b>	<b>S</b>	<b>Cu</b>
<b>SP1</b>	22,53	7,35	1,07	4,62	3,19	1,06	0,19	1,22
<b>SP2</b>	19,43	7,49	2,22	4,55	1,62	0,83	0,2	1,148
<b>SP3</b>	25,22	6,98	0,76	1,97	1,6	1,51	0,02	0,103
<b>SP4</b>	25,95	7,51	0,9	2,47	1,69	1,75	0,27	0,375
<b>SP5</b>	25,94	6,74	0,71	2,37	1,85	1,35	0,17	0,984
<b>SP6</b>	26,09	7,29	0,78	2,07	2,33	1,84	0,03	0,108
<b>SP7</b>	18,88	6,99	0,86	2,55	2,17	1,46	0,11	2,106
<b>SP8</b>	28,6	6,23	0,73	3,11	1,58	0,86	0,18	0,434
<b>SP9</b>	27,7	7,63	0,94	2,11	1,66	1,75	0,02	0,139
<b>SP10</b>	24,8	7,11	1,25	2,63	1,63	1,52	0,04	0,231
<b>SP11</b>	27,61	8,21	1,39	2,62	1,99	1,93	0,01	0,209
<b>SP12</b>	28,14	7,78	0,81	2,23	2,65	1,83	0,01	0

**ANEXO 3. Concentración (%) de elementos mayoritarios para las muestras de suelo superficial (SS) y suelo profundo (SP) llevados a imagen.**



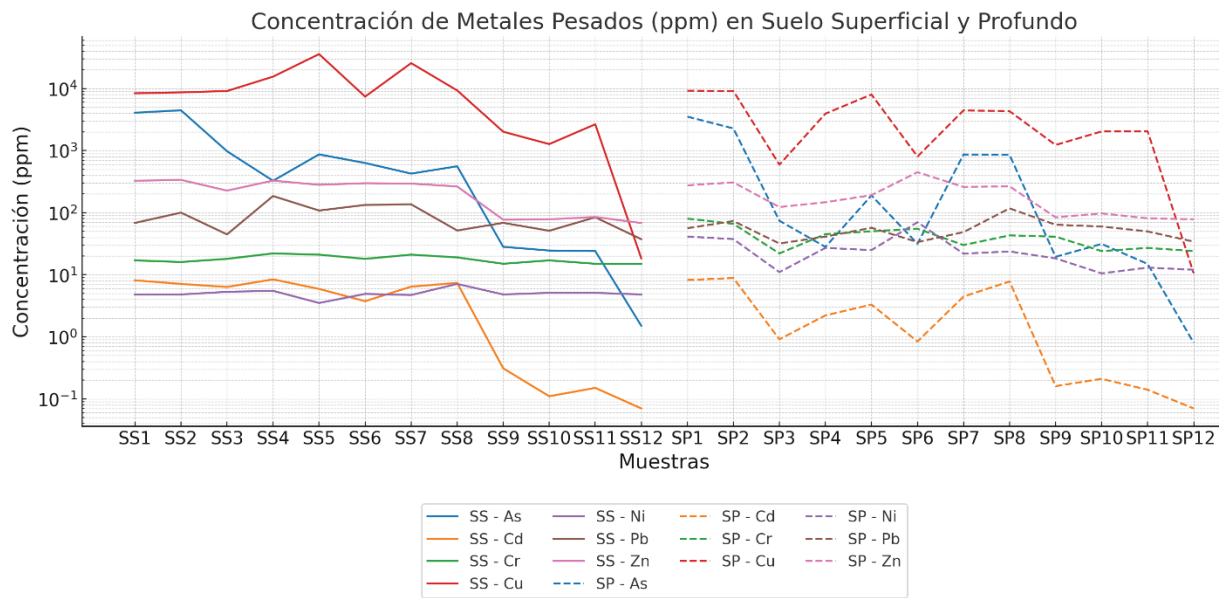
**ANEXO 4.** Tabla de concentraciones (mg/kg) para todos metales pesados de las muestras de suelo superficial (SS) y suelo profundo (SP).

<b>Metales pesados (mg/kg) Suelo Superficial</b>							
	<b>As</b>	<b>Cd</b>	<b>Cr</b>	<b>Cu</b>	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>	<b>Zn</b>
<b>SS1</b>	4070	8,12	17	8370	4,8	68,2	326
<b>SS2</b>	4450	7,1	16	8650	4,8	100	337
<b>SS3</b>	975	6,34	18	9100	5,3	44,6	226
<b>SS4</b>	326	8,41	22	15500	5,5	185	328
<b>SS5</b>	867	5,9	21	35800	3,5	108	280
<b>SS6</b>	630	3,74	18	7390	4,9	133	298
<b>SS7</b>	425	6,42	21	25600	4,7	136	293
<b>SS8</b>	558	7,37	19	9300	7,1	51,5	264
<b>SS9</b>	28,1	0,31	15	2010	4,8	68,4	77
<b>SS10</b>	24,5	0,11	17	1270	5,1	51	78
<b>SS11</b>	24	0,15	15	2650	5,1	84	85
<b>SS12</b>	1,5	0,07	15	18,3	4,8	37,3	68
<b>Metales pesados (mg/kg) Suelo Profundo</b>							
	<b>As</b>	<b>Cd</b>	<b>Cr</b>	<b>Cu</b>	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>	<b>Zn</b>
<b>SP1</b>	3520	8,21	80	9190	41,2	56	275
<b>SP2</b>	2270	8,83	66	9100	37,4	73,2	307
<b>SP3</b>	74	0,91	22	592	11	31,8	123
<b>SP4</b>	28	2,21	45	3930	27	41	147
<b>SP5</b>	189	3,3	50	8000	24,9	57	191
<b>SP6</b>	31,4	0,84	55	801	70	33,5	448
<b>SP7</b>	865	4,44	30	4440	21,8	48,5	259
<b>SP8</b>	851	7,78	43	4300	23,7	117	265
<b>SP9</b>	19,4	0,16	41	1230	18,3	63,8	84
<b>SP10</b>	31,3	0,21	24	2030	10,5	59,7	97
<b>SP11</b>	14,9	0,14	27	2040	13	49,7	81
<b>SP12</b>	0,8	0,07	24	10,5	12	34,1	78

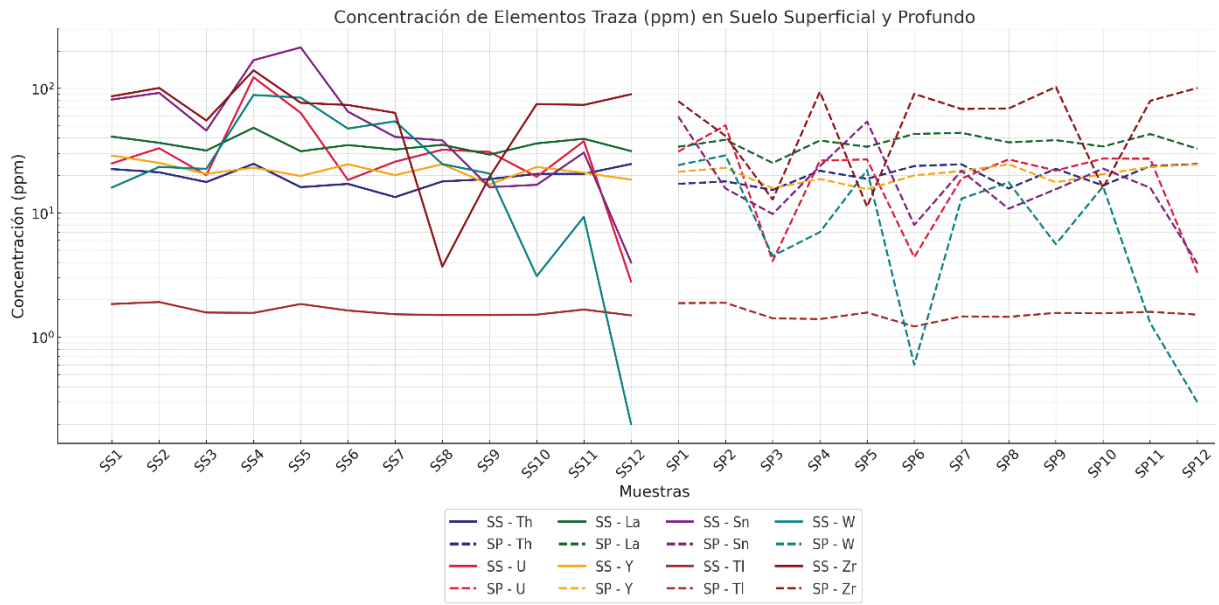
**ANEXO 5.** *Tabla de concentraciones (mg/kg) para elementos y traza de las muestras de suelo superficial (SS) y suelo profundo (SP).*

<b>Traza (mg/kg) Suelo Superficial</b>								
	<b>Th</b>	<b>U</b>	<b>La</b>	<b>Y</b>	<b>Sn</b>	<b>Tl</b>	<b>W</b>	<b>Zr</b>
<b>SS1</b>	22,5	25	41	28,9	81,5	1,85	16	86,6
<b>SS2</b>	21,2	33,1	36,6	25,2	92,2	1,92	23,4	101
<b>SS3</b>	17,7	20,1	31,7	20,6	45,9	1,58	22,6	55,3
<b>SS4</b>	24,8	123	48,3	23,1	169	1,57	88,7	140
<b>SS5</b>	16,1	63,6	31,3	19,8	214	1,85	84,4	76,7
<b>SS6</b>	17,1	18,4	35,1	24,6	65,2	1,64	47,6	73,7
<b>SS7</b>	13,4	25,8	32,3	20,1	40,8	1,53	54,5	63,7
<b>SS8</b>	17,9	32,2	35,3	24,6	38,3	1,51	24,7	3,7
<b>SS9</b>	18,7	30,9	29,4	16,9	16,1	1,51	20,7	19,5
<b>SS10</b>	20,6	19,5	36,2	23,4	16,8	1,52	3,1	75,1
<b>SS11</b>	20,6	37,7	39,4	21	30,5	1,67	9,3	73,8
<b>SS12</b>	24,7	2,8	31,4	18,5	4	1,5	0,2	89,9
<b>Traza (mg/kg) Suelo Profundo</b>								
	<b>Th</b>	<b>U</b>	<b>La</b>	<b>Y</b>	<b>Sn</b>	<b>Tl</b>	<b>W</b>	<b>Zr</b>
<b>SP1</b>	17,1	31,1	34	21,4	59,5	1,88	24,2	79
<b>SP2</b>	17,9	50,5	38,7	23	15,7	1,89	29	41,6
<b>SP3</b>	15,3	4,1	25,2	15,8	9,8	1,42	4,5	12,8
<b>SP4</b>	21,8	26,3	38,2	18,7	23,7	1,4	7	94,2
<b>SP5</b>	18,8	26,9	34	15,5	54,2	1,58	22,1	11,2
<b>SP6</b>	23,8	4,4	43,1	20	8	1,22	0,6	90,5
<b>SP7</b>	24,6	18,9	44	21,7	21,8	1,47	13	68,4
<b>SP8</b>	15,7	26,9	36,9	24,6	10,8	1,46	17,6	69,1
<b>SP9</b>	22,6	21,9	38,4	17,6	15,5	1,57	5,6	103
<b>SP10</b>	16,6	27,3	34,2	20,5	22,7	1,56	16,3	15,9
<b>SP11</b>	23,8	27,2	43	23,4	15,9	1,6	1,3	79,7
<b>SP12</b>	24,7	3,3	32,8	24,5	3,9	1,52	0,3	101

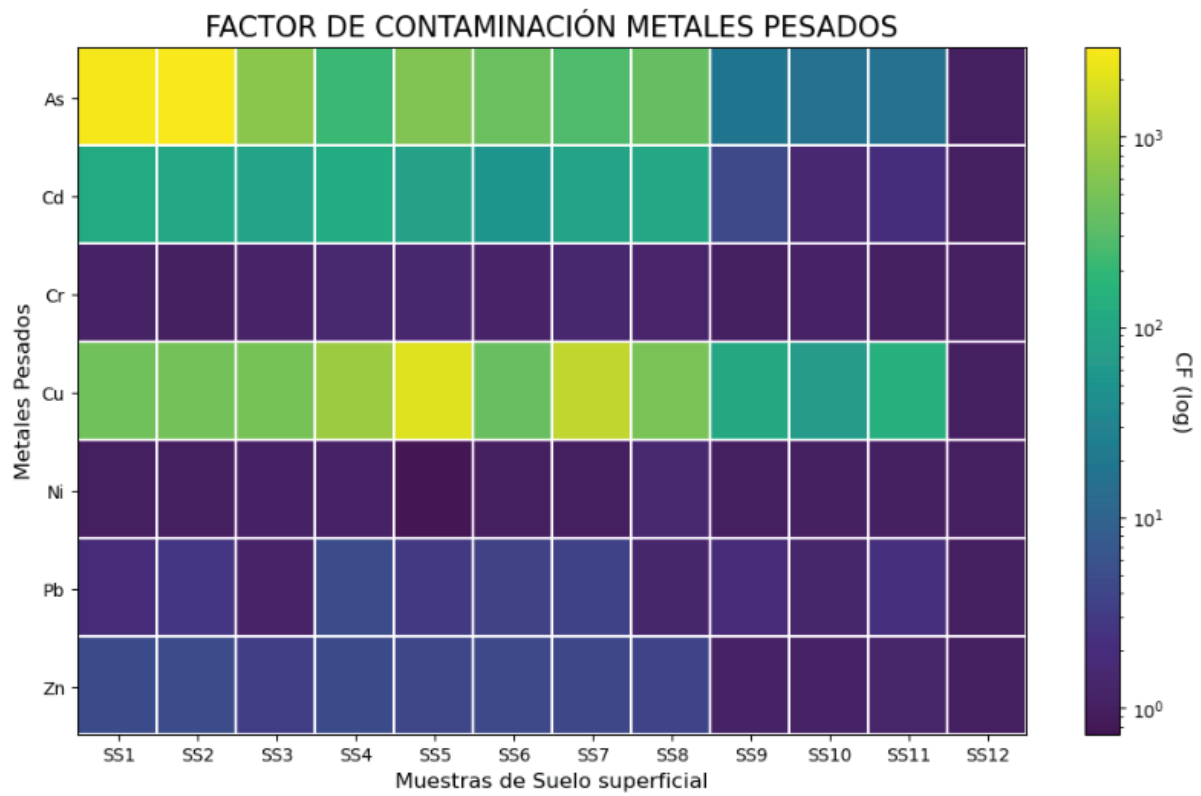
**ANEXO 6.** Gráfico de concentraciones (mg/kg) para todos metales pesados seleccionados para las muestras de suelo superficial (SS) y suelo profundo (SP).



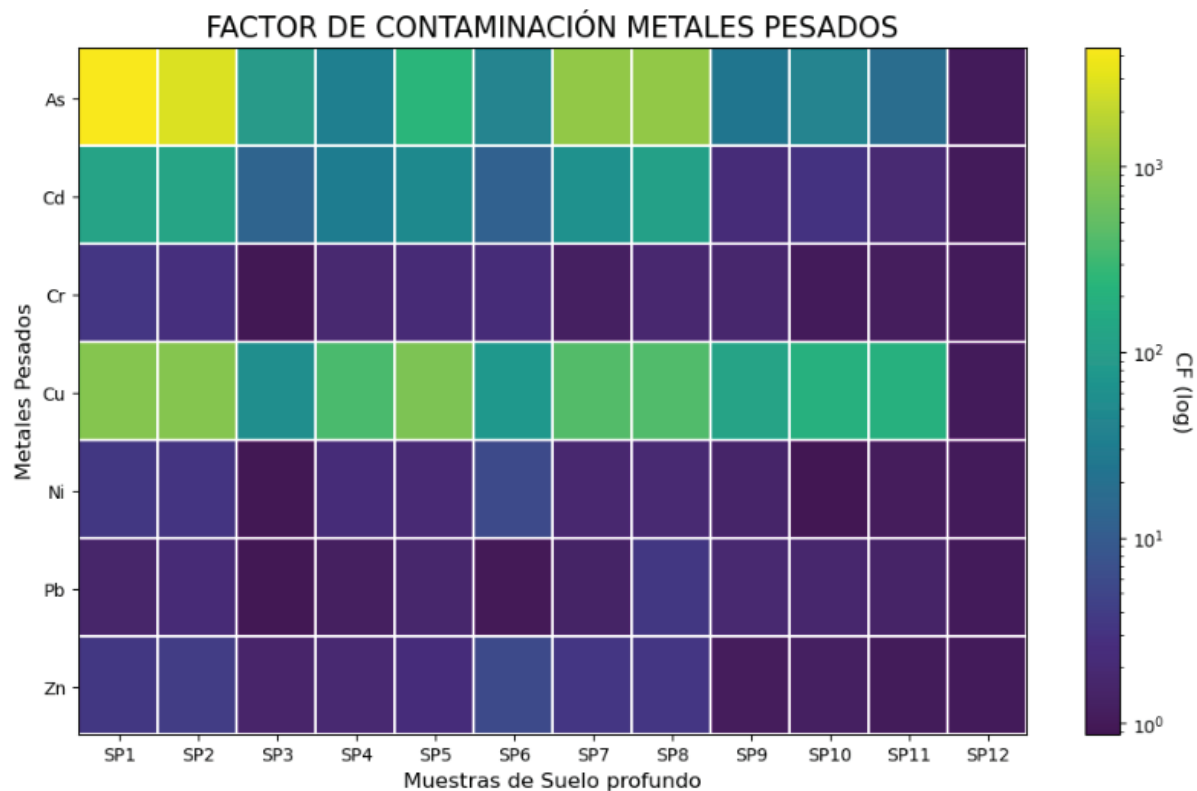
**ANEXO 7.** Gráfico de concentraciones (mg/kg) para los elementos traza seleccionados para las muestras de suelo superficial (SS) y suelo profundo (SP).



**ANEXO 8.** Mapa de calor del factor de contaminación de metales pesados en función de cada punto de muestreo para suelo superficial (SS):



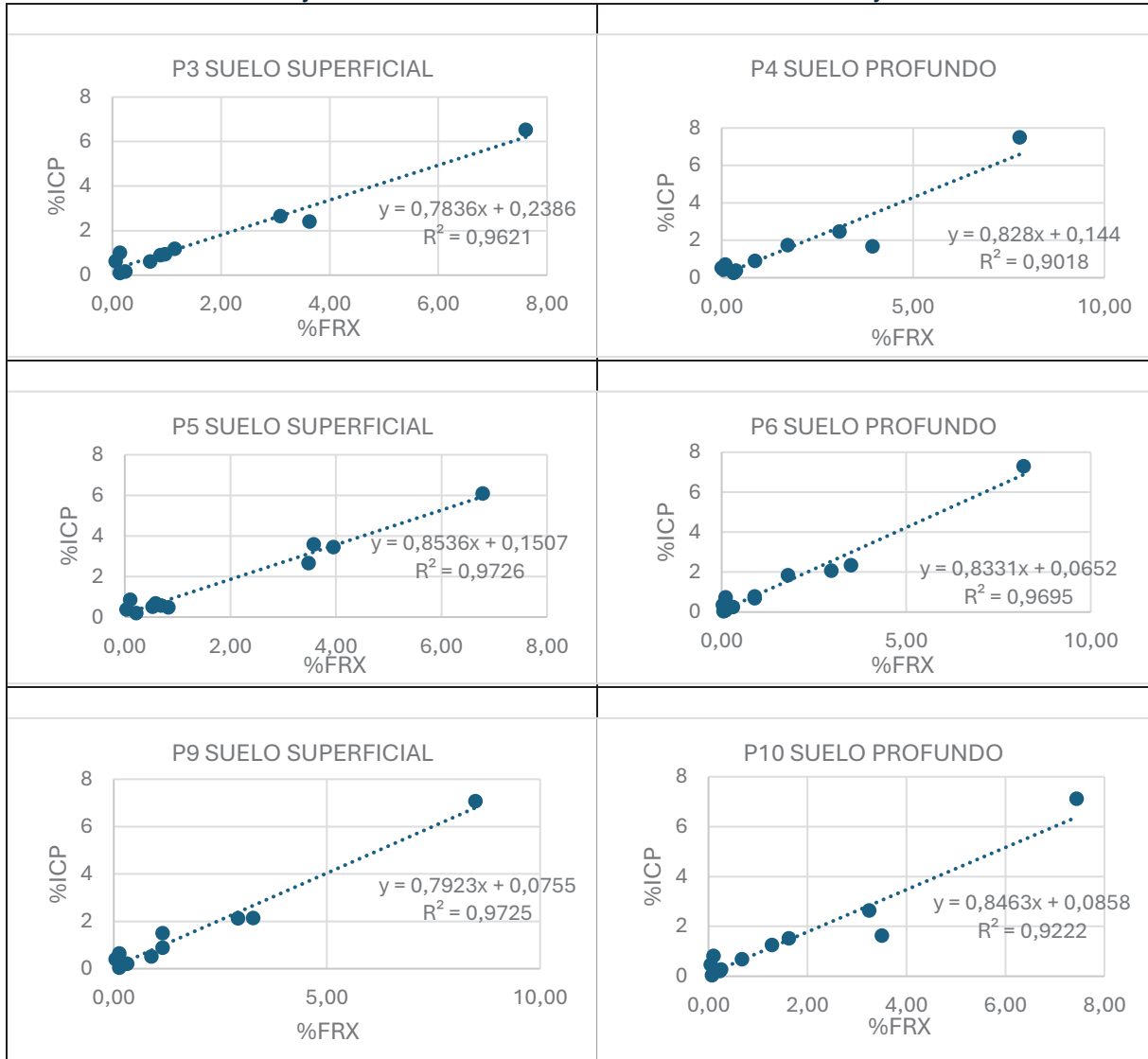
**ANEXO 9.** Mapa de calor del factor de contaminación de metales pesados en función de cada punto de muestreo para suelo profundo (SP):



**ANEXO 10. T-set entre ICP-XRF para comprobar que son consistentes los resultados**

Horizonte	Elemento	t_stat	p_val	Interpretación
Superficial	Ca	-1,056	0,315	No significativa ( $p > 0,05$ ), lo que sugiere que los valores obtenidos por ambos métodos son consistentes para estos elementos.
	Fe	-1,081	0,305	
	Mg	-0,365	0,721	
Profundo	Na	0,499	0,628	
	S	-1,376	0,202	
	Cu	-1,248	0,244	

**ANEXO 11. Graficas con ajustes lineales obtenidos entre las técnicas de ICP y FRX**



**ANEXO 12. QC (Quality Control) laboratorio Activation Laboratories Ltd. (Canadá).**

QC Activation Laboratories Report: A24-13668

Analyte Symbol	Ag	Al	As	Ba	Be	Bi	Ca	Cd	Ce	Co	Cr	Cs	Cu	Fe	Ga	Ge	Hf	In	K	La	Li	Mg	Mn	
Unit Symbol	ppm	%	ppm	ppm	ppm	ppm	%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	%	ppm	ppm	ppm	ppm	%	ppm	ppm	%	ppm	
Lower Limit	0.01	0.01	0.2	10	0.05	0.01	0.01	0.02	0.01	0.1	1	0.05	0.2	0.01	0.05	0.05	0.1	0.005	0.01	0.5	1	0.01	5	
Method Code	TD-MS	TD-ICP	TD-MS	TD-ICP	TD-MS	TD-MS	TD-ICP	TD-MS	TD-MS	TD-MS	TD-ICP	TD-MS	TD-MS	TD-ICP	TD-MS	TD-MS	TD-MS	TD-MS	TD-ICP	TD-MS	TD-ICP	TD-ICP	TD-ICP	
OREAS 101b (4 Acid) Meas									> 500	45.6			428	9.66						2.03	826		1.25	956
OREAS 101b (4 Acid) Cart									1325	45			412	10.7						2.36	754		1.23	927
OREAS 101b (4 Acid) Meas									> 500	43.6			402								813			
OREAS 101b (4 Acid) Cart									1325	45			412								754			
OREAS 98 (4 Acid) Meas	42.2						95.3			110			> 10000											
OREAS 98 (4 Acid) Cart	45.10000						97.2			121			148000.0											
OREAS 903 (4 Acid) Meas		5.98		210			0.68				77			4.35						2.93		18	0.75	737
OREAS 903 (4 Acid) Cart		5.89		197			0.625				73.0			4.16						3.31		18.3	0.714	690
OREAS 96 (4 Acid) Meas	11.2						28.4			53.5			> 10000											
OREAS 96 (4 Acid) Cart	11.5						26.3			49.9			39300											
OREAS 520 (4 Acid) Meas		5.80					4.29				43			17.0						3.51		19	1.30	2380
OREAS 520 (4 Acid) Cart		5.63					4.10				36.4			16.4						3.46		16.9	1.19	2420
OREAS 520 (4 Acid) Meas		5.23					3.98				41			16.0						3.40		17	1.18	2240
OREAS 520 (4 Acid) Cart		5.63					4.10				36.4			16.4						3.46		16.9	1.19	2420
OREAS 520 (4 Acid) Meas		5.22					3.98				40			15.4						3.51		17	1.21	2240
OREAS 520 (4 Acid) Cart		5.63					4.10				36.4			16.4						3.46		16.9	1.19	2420
Oreas 77b (4 Acid) Meas	1.68		1860		0.43	3.33		1.30	30.2	1550		2.40	3220		4.45		1.3	0.122		17.2				
Oreas 77b (4 Acid) Cart	1.62		2050		0.470	3.44		1.20	27.7	1550		2.32	3426		4.61		1.15	0.112		15.8				
Oreas 77b (4 Acid) Meas	1.62		1930		0.41	3.39		1.27	26.9	1700		2.42	3420		4.40		1.3	0.116		15.9				
Oreas 77b (4 Acid) Cart	1.62		2050		0.470	3.44		1.20	27.7	1550		2.32	3426		4.61		1.15	0.112		15.8				
Oreas 72b (4 Acid) Meas	4.56		330			2.72					591			6.72						1.10		32	9.16	976
Oreas 72b (4 Acid) Cart	4.79		330			2.79					771			6.84						1.14		33.3	9.59	1010
OREAS 683 (4 Acid) Meas	6.62		180			4.91					8340			7.21						0.50		7	8.31	1150
OREAS 683 (4 Acid) Cart	7.15		188			5.23					7710			7.32						0.507		6.51	8.63	1200
OREAS 681 (4 Acid) Meas	8.47		470			6.26					1600			8.29						1.39		14	5.68	1370
OREAS 681 (4 Acid) Cart	7.91		442			5.98					1640			7.47						1.35		13.0	5.19	1310
OREAS 681 (4 Acid) Meas	8.07		460			6.16					1540			8.20						1.42		14	5.51	1350
OREAS 681 (4 Acid) Cart	7.91		442			5.98					1640			7.47						1.35		13.0	5.19	1310
OREAS 681 (4 Acid) Meas	7.58		430			5.74					1450			7.52						1.47		13	4.97	1310