

Evolución de la carga metálica en un tramo del río Odiel afectado por drenaje ácido de minas (provincia de Huelva)

Evolution of the metal load in a reach of the Odiel River affected by acid mine drainage (Huelva province)

Julia Riera, Manuel Olías y Carlos Ruiz-Cánovas

Universidad de Huelva. Facultad de Ciencias Experimentales. Departamento de Ciencias de la Tierra. Av. de las Fuerzas Armadas, s/n, 21071 Huelva, España.
 julia.riera@dgyu.uhu.es, manuel.olias@dgyu.uhu.es, carlos.ruiz@dgeo.uhu.es

ABSTRACT

This work quantifies the impact of the first acid mine discharges to the Odiel River and studies the variation of the dissolved and particulate pollutant load. The acid mine discharges cause the progressive deterioration of the river water quality, resulting in processes that favor the precipitation of the non-conservative elements (Fe, Al, As or Pb), while the more soluble ones (Mn, Co or Ni) remain in solution. Cu and Zn have an intermediate behavior due to be affected by sorption/coprecipitation processes. The dissolved pollutant load at the end of the reach is around 5000 kg/day of Al, 1900 kg/day of Fe, 860 kg/day of Zn, 643 kg/day of Mn, 385 kg/day of Cu and lower amounts of other metals. The total metal load may be up to 21 times the dissolve load in the case of Fe and among 3-4 times for As and Pb.

Key-words: AMD pollution, dissolved and total metal load, elements mobility, pH.

RESUMEN

Este trabajo cuantifica la repercusión de los primeros vertidos de mina en un tramo del Río Odiel y se estudian las variaciones de la carga metálica disuelta y particulada. La confluencia de las sucesivas descargas ácidas de mina provoca el empeoramiento progresivo de la calidad del agua, dando lugar a procesos que favorecen la precipitación de elementos no conservativos (Fe, Al, As o Pb) mientras que los elementos más móviles (Mn, Co o Ni) permanecen en disolución. Cu y Zn poseen un comportamiento intermedio debido a que están afectados por procesos de adsorción/coprecipitación. La carga disuelta transportada al final del tramo es aproximadamente 5000 kg/día de Al, 1900 kg/día de Fe, 860 kg/día de Zn, 643 kg/día de Mn, 385 kg/día de Cu y cantidades inferiores de otros metales. La carga metálica total es hasta 21 veces superior a la disuelta en el caso del Fe y entre 3-4 veces superior para As y Pb.

Palabras clave: contaminación por AMD, carga metálica disuelta y total, movilidad elementos, pH.

Geogaceta, 60 (2016), 67-70
 ISSN (versión impresa): 0213-683X
 ISSN (Internet): 2173-6545

Recepción: 2 de febrero de 2016
 Revisión: 20 de abril de 2016
 Aceptación: 20 de Mayo de 2016

Introducción

La cuenca del río Odiel, situada en la provincia de Huelva (España) discurre en su mayor parte por materiales de la Faja Pirítica Ibérica (FPI) y está intensamente afectada por procesos contaminantes de drenaje ácido de mina (AMD, acrónimo en inglés de *acid mine drainage*).

Los procesos AMD en la cuenca del Odiel han sido ampliamente estudiados. Olías *et al.* (2006) determinaron que los ríos Odiel y Tinto transportan conjuntamente al mar unos 7922 t/año de Fe, 5781 t/año de Al, 3475 t/año de Zn, 1721 t/año de Cu y 1615 t/año de Mn. A pesar de que el río Tinto presenta un mayor grado de contaminación, el Odiel transporta una mayor carga metálica disuelta debido a que posee caudales más elevados.

A diferencia del Tinto, el río Odiel presenta una buena calidad de sus aguas en el tramo de cabecera. Es a partir de la confluencia del vertido de Mina Concepción (Fig. 1) cuando la calidad del agua empieza a afectarse. A partir de este punto, el río recibe los vertidos de diferentes minas (San Platón, Esperanza y Poderosa; Fig. 1) que suponen un empeoramiento progresivo de sus condiciones. Antes del vertido de la mina San Platón existe una zona con vertidos difusos que se incorporan directamente al cauce. La confluencia del río Agrío, que recoge lixiviados ácidos de las minas de Rio-tinto con elevadas concentraciones de metales, provoca el deterioro irreversible de la calidad de las aguas del río Odiel.

Sánchez España *et al.* (2005) realizaron un estudio mineralógico e hidroquímico en este tramo del río Odiel, destacando la im-

portancia del río Agrío como punto de inflexión en la calidad de las aguas. Sin embargo, no se ha realizado aún un cálculo preciso de los caudales circulantes en este tramo del río, ni se ha calculado la carga metálica transportada.

Por tanto, el principal objetivo de este trabajo es cuantificar de forma más precisa los caudales de los vertidos de mina y estimar la carga metálica disuelta y particulada transportada por el río en condiciones medias de caudal. De igual modo, este trabajo trata de discernir el comportamiento de los diferentes metales durante los procesos de mezcla entre los vertidos y el río.

Metodología

El 17 de Febrero de 2015 se realizó un muestreo a lo largo del tramo en condicio-

nes medias de caudal. A partir de un ensayo de trazadores se obtuvo un caudal de 1140 L/s (Olías *et al.*, 2015). Se tomaron muestras de los vertidos de aguas ácidas y en el cauce principal del río antes y después de cada vertido (Fig. 1).

Todos los vertidos proceden de minas de interior cuyo objetivo era la explotación sulfuros para la obtención fundamentalmente de cobre, excepto los lixiviados procedentes de Riotinto, que recoge el Agrio y que proceden además de escombreras ricas en sulfuros y balsas de lodos.

En todos los puntos se tomaron tres muestras; una para el análisis de aniones, una segunda acidulada y filtrada (tamaño de poro de 0,2 μm) para el análisis de cationes disueltos y una tercera acidulada sin filtrar para la obtención de los cationes totales (disueltos y particulados). Las muestras fueron analizadas mediante ICP-AES para los cationes mayoritarios, ICP-MS para los elementos minoritarios y cromatografía iónica para aniones. En todos los puntos se midió *in situ* temperatura, pH, conductividad eléctrica y potencial de oxidación-reducción mediante un equipo CRISON modelo MM40+.

El caudal de los vertidos se midió *in situ* con molinete electromagnético, pero también se ha estimado mediante balance de masas para corregir las imprecisiones de las medidas. Aunque existe una pequeña precipitación de sulfatos en este tipo de medios, puede considerarse despreciable frente a las elevadas concentraciones de los lixiviados de mina en relación a las aguas naturales no afectadas, por lo que habitualmente se utiliza como conservativo (Berger *et al.*, 2000; Sullivan y Drever, 2001). Esto se aprecia en la figura 2 donde la concentración disuelta y total de sulfatos es similar a lo largo del cauce.

A partir de los caudales obtenidos, se ha calculado la carga contaminante a lo largo del tramo del río. En los casos en que la concentración se encuentra por debajo del límite de detección (0,5 ppb para los elementos minoritarios y 0,1 ppm para los mayoritarios), se ha usado dicho valor, por lo que las cargas estimadas de este modo suponen un valor umbral máximo. La carga total en el punto D1 no pudo ser estimada debido a una mala preservación de la muestra.

Debido a la imposibilidad de muestrear los vertidos difusos (Fig. 1) su composición química se ha estimado a partir del aumento de las concentraciones

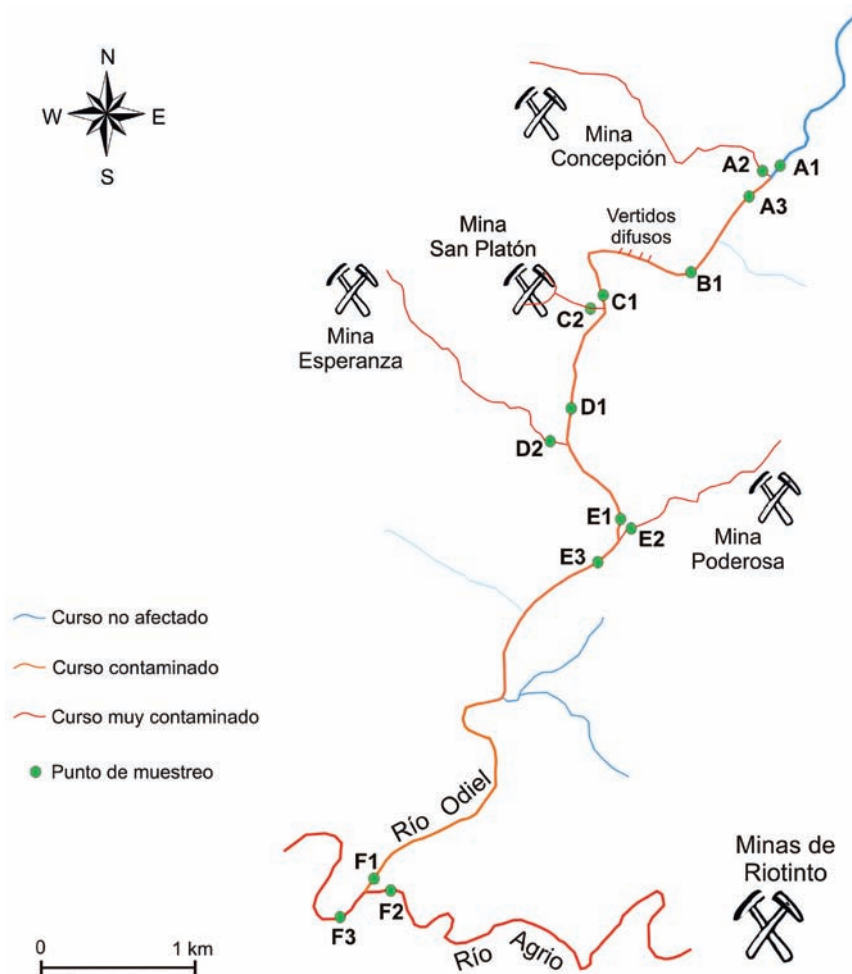


Fig. 1. - Esquema del tramo estudiado con la ubicación de los puntos de muestreo. Ver figura en color en la Web.

Fig. 1.- Outline of the reach of study with the location of the sampling points. See colour figure on the Web.

disueltas entre los puntos B1 y C1 (Tabla I) salvo para Al, As y Pb que se encuentran por debajo del límite de detección en ese tramo del río.

Resultados y discusión

Los caudales estimados *in situ* mediante molinete para los diferentes vertidos presentaron diferencias significativas (entre el 20 y 39%) respecto de aquellos estimados mediante balance de masas y ensayo de trazadores (Tabla I). Esto se debe a la irregularidad del cauce en los mismos que conduce a una elevada imprecisión. La diferencia entre ambos valores en el río Agrio, donde la sección es más regular, fue tan sólo de un 8%.

El primer vertido que recibe el Odiel procedente de Mina Concepción posee un pH de 2,85 y una concentración de metales de 45 mg/L de Fe, 23 mg/L de Al, 2,1 mg/L de Zn y 1,4 mg/L de Cu (Tabla I). Sin

embargo, la buena calidad del río (pH de 7,8) junto con su caudal, muy superior al del vertido, hace que después de la confluencia los valores de pH se mantengan en torno a 7,7. Aguas abajo el río Odiel recibe unos vertidos difusos y el vertido procedente de San Platón de escaso caudal (1 L/s) pero con alto poder contaminante; estos lixiviados poseen un pH de 2,75 y las mayores concentraciones de Fe (1407 mg/L), As (0,8 mg/L) y Zn (115 mg/L; Tabla I). La confluencia de estos vertidos causa un aumento significativo de la carga particulada de Fe, Al, Cu, Zn, As y Pb (Fig. 2). A continuación, el río Odiel recibe el vertido de Mina Esperanza, cuyos lixiviados están siendo actualmente neutralizados mediante una planta de tratamiento pasivo que elimina un gran parte de los metales tóxicos disueltos, aunque la carga particulada es elevada, como indica el incremento en la carga total de algunos metales (Fe, Al, Cu, Pb, etc.; Fig. 2).

Vertido	pH	CE (mS/cm)	Caudal ¹ (L/s)	Caudal ² (L/s)	Fe (ppm)	Al (ppm)	As (ppb)	Pb (ppb)	Cu (ppb)	Zn (ppb)	Mn (ppb)	Co (ppb)	Ni (ppb)	SO ₄ (ppm)
A2	2,87	1,08	20	30,2	44,6	23,5	1,72	6,51	1391	2172	1932	160	13,2	391
V. dif.	-	-	-	1,2	6,0	-	-	-	3368	81207	25608	2939	38,5	6093
C2	2,75	4,50	1,2	1	1407	223	755	26,5	13510	115200	8881	654	80,0	5496
D2	3,51	1,78	2	1,6	40,8	27,9	< L.D.	9,36	2094	3191	2722	80,1	30,3	1036
E2	2,64	1,93	5	8,2	186	49	239	40,5	11210	9090	2112	158	32,2	1026
F2	2,74	5,50	132	144	200	413	5,52	8,27	24390	56220	46720	1369	630	4951

Tabla I.- Caracterización de los vertidos de mina. El vertido "V. dif." se refiere a los vertidos difusos que se encuentran entre los puntos B1 y C1 (Caudal1–Caudal obtenido in situ, Caudal2–Caudal obtenido por balance de masas).

Table I.- Characterization of mine discharges. "V. dif" refers to diffuse discharge located between B1 and C1 (Caudal1–In situ flow rate, Caudal2–Flow rate obtained by mass balance).

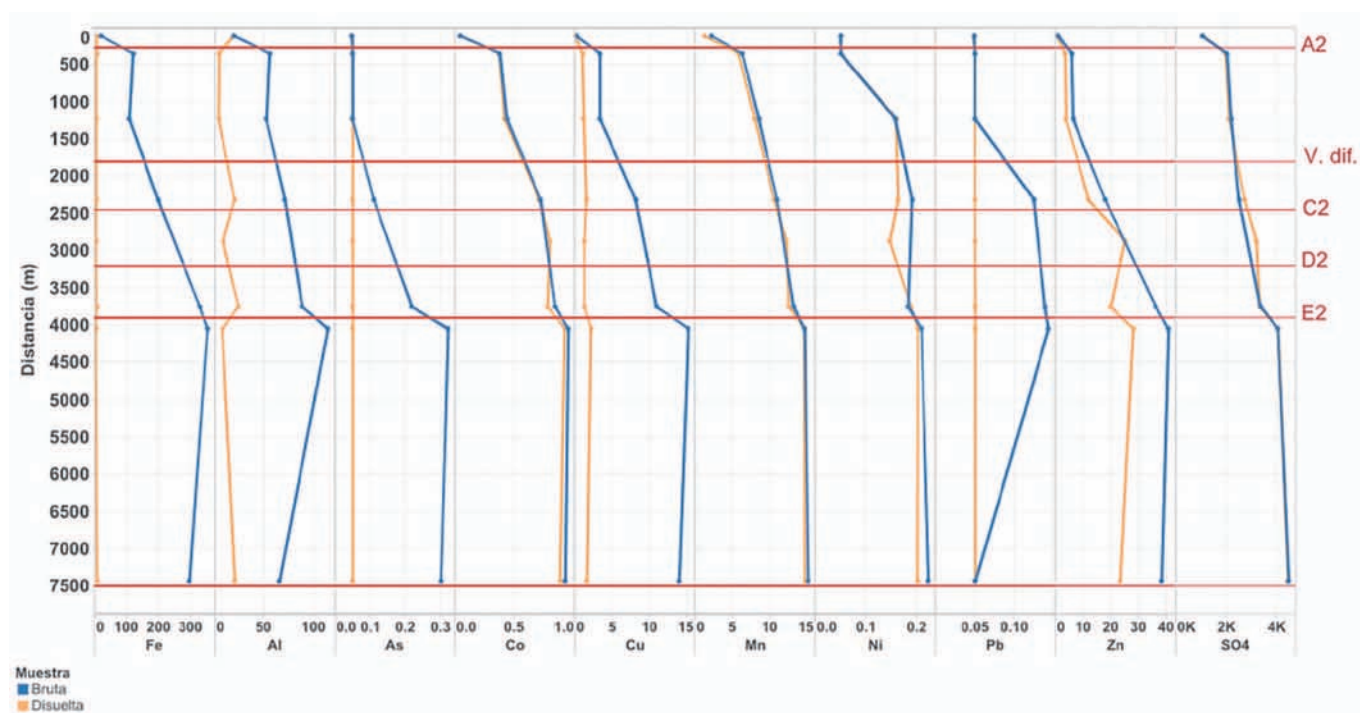


Fig. 2.- Variación de la carga contaminante disuelta y total (expresada en kg/día) a lo largo del tramo estudiado hasta justo antes del río Agrio. Las líneas rojas transversales indican el punto de descarga de cada vertido de mina en el recorrido del agua. Ver figura en color en la Web.

Fig. 2.- Variation of the dissolved and total pollutant load (expressed in kg/day) along the reach of study upstream the confluence with the Agrio Creek. The cross red lines indicate the points of the mine discharges to the river. See colour figure on the Web.

Carga (kg/día)	Fe	Al	As	Co	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn	SO ₄
Disuelta	90,3	5056	< L.D.	18	383	363	9,16	< L.D.	847	65751
Total	1898	5110	0,24	18,3	384	363	9,21	0,16	847	66092

Tabla II.- Valores de la carga contaminante (total y disuelta) en el río Odiel después de la confluencia con el Agrio (punto F3).

Table II.- Contamination load values (total and dissolved) in the Odiel River after the Agrio confluence (F3 point).

Posteriormente, el río Odiel recibe el vertido de Mina Poderosa con un pH de 2,64 y elevadas concentraciones de Fe (186 mg/L) y Al (49 mg/L) (Tabla I).

Sin embargo, la confluencia del río Agrio supone un punto de inflexión en la calidad de las aguas del río Odiel. La acidez y la carga metálica transportada por el río

Agrio producen una reducción del pH en el Odiel hasta 3,9 y un aumento drástico de la carga metálica disuelta (Tabla II). El Río Odiel en este punto transporta alrededor de 1900 kg/día de Fe, 5000 kg/día de Al, 860 kg/día de Zn, 643 kg/día de Mn, 385 kg/día de Cu y cantidades inferiores de otros metales (Tabla II). La carga metálica total (di-

suelta+particulada) al final del tramo puede ser hasta 21 veces superior a la disuelta en el caso del Fe y entre 3-4 veces superior para As y Pb (Tabla II).

La figura 3 muestra el porcentaje de carga disuelta respecto al total a lo largo del tramo del estudio. En el punto A1 las concentraciones de Fe, Al, Co y Ni (bru-

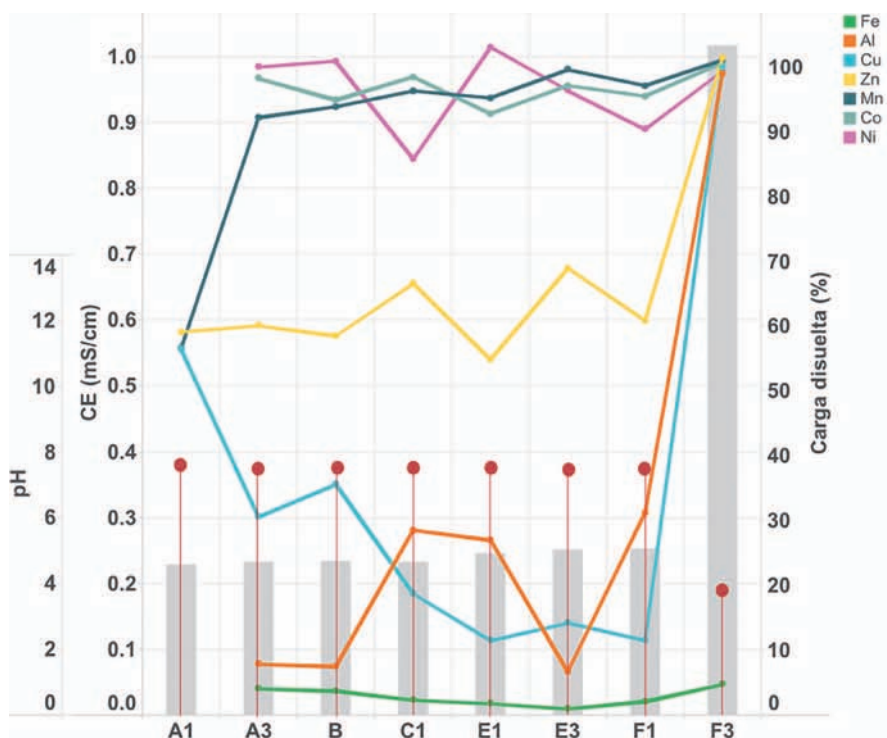


Fig. 3.- Evolución del porcentaje (%) de la carga disuelta respecto a la total en los puntos de muestreo del río. Las barras indican la conductividad eléctrica (CE) y las líneas rojas los valores de pH. Ver figura en color en la Web.

Fig. 3.- Evolution of the percentage (%) of dissolved contamination load in relation to the total in the river sampling points. The bars indicate the electrical conductivity (CE) and the red lines the pH values. See colour figure on the Web.

tas y disueltas) son inferiores al límite de detección. Se observa como aguas arriba de la confluencia con el río Agrío Fe y Al son transportados principalmente en forma particulada (entre 1–5% y 7,5–30% disuelto, respectivamente; Fig. 3), mientras que Mn, Co y Ni son transportados fundamentalmente en la fase disuelta (entre el 92–100%, 93–97% y 85–100% respectivamente; Fig. 3). Cu y Zn poseen un comportamiento intermedio dado que ambos suelen estar afectados por procesos de adsorción/coprecipitación (Carrero *et al.*, 2015). Entre el 60 y el 68% del Zn es transportado en la fase disuelta, mientras el Cu es progresivamente transportado en la fase particulada, variando desde el 56% disuelto en el inicio del tramo hasta 11,5% antes del Agrío (Fig. 3). Con la confluencia del río Agrío se observa en el punto F3 un aumento en el porcentaje de carga disuelta en la mayoría de los metales debido a los bajos valores de pH (3,9), que provocan su

permanencia en disolución. En cambio, el Fe sigue preferentemente siendo transportado en forma particulada debido a que a estos valores de pH sigue siendo poco conservativo (Carrero *et al.*, 2015). El aumento de la carga disuelta en el río se refleja también en el aumento de la conductividad eléctrica en este punto, ascendiendo desde los 0,22–0,25 mS/cm del resto del tramo hasta 1 mS/cm.

Conclusiones

Se ha cuantificado de forma precisa los caudales de los vertidos de mina y la carga metálica disuelta y total transportada por el río Odiel en el tramo donde recibe las primeras descargas ácidas. La confluencia de estas descargas causan el progresivo declive de la calidad del río, provocando la precipitación de los elementos no conservativos (Fe, Al, As o Pb) mientras que los elementos más móviles (Mn, Co o Ni) per-

manecen en disolución. Cu y Zn tienen un comportamiento intermedio, dado que están afectados por procesos de adsorción/coprecipitación. El río presenta bajos valores de carga metálica disuelta hasta la confluencia con el río Agrío, mientras que la carga particulada es elevada en el caso de los elementos no conservativos (Fe, Al o Cu). La confluencia del Agrío supone un punto de inflexión en la calidad de las aguas del Río Odiel, con un aumento drástico de la carga metálica disuelta; alrededor de 1900 kg/día de Fe, 5000 kg/día de Al, 860 kg/día de Zn, 643 kg/día de Mn, 385 kg/día de Cu y cantidades inferiores de otros metales.

Agradecimientos

Este trabajo forma parte del Proyecto 'Estabilidad de metales en precipitados de drenajes ácidos de mina (Ref. CGL2013-48460-C2-1-R)', y del que se asocia la ayuda predoctoral BES-2014-068354, ambos financiados por el Ministerio de Economía y Competitividad. Se quiere agradecer también las aportaciones realizadas por los revisores anónimos de esta revista.

Referencias

- Berger, A.C., Bethke, C.M. y Rumhansl, J.L. (2000). *Applied Geochemistry* 15, 655-666.
- Carrero, S., Perez Lopez, R., Fernandez Martinez, A., Cruz Hernandez, P., Ayora, C. y Poulain, A. (2015). *Chemical Geology* 417, 414-423.
- Olías, M., Ruiz Cánovas, C., Nieto, J.M. y Miguel Sarmiento, A. (2006). *Applied Geochemistry* 21, 1733-1749.
- Olías, M., Riera, J., Galván, L., Ruiz Cánovas, C., Pérez López, R., Macías, F., Miguel Sarmiento, A., Cruz Hernandez, P., Carrero, S., Bonnail, E., Lozano, A., Ayora, C. y Nieto, J.M. (2015). En: *Simposio del Agua en Andalucía (SIAGA)*, 1123-1133.
- Sánchez España, J., López Pamo, E., Santofimia Pastor, E., Reyes Andrés, J. y Martín Rubí, J.A. (2005). *Water, Air, and Soil Pollution* 173, 121-149
- Sullivan, A.B. y Drever, J.I. (2001). *Applied Geochemistry* 16, 1663-167.