

Universidad de Huelva

Departamento de Geodinámica y Paleontología



Universidad
de Huelva

**Estudio de la contaminación por drenajes ácidos de mina de las
aguas superficiales en la cuenca del río Odiel (SO España)**

**Memoria para optar al grado de doctora
presentada por:**

Aguasanta Miguel Sarmiento

Fecha de lectura: 26 de abril de 2007

Bajo la dirección de los doctores:

José Miguel Nieto Liñán
Manuel Olías Álvarez

Huelva, 2014

ISBN: 978-84-16061-03-7

D.L.: H 30-2014



**Estudio de la Contaminación por Drenajes Ácidos
de Mina de las Aguas Superficiales en la Cuenca
del Río Odiel (SO España)**

Aguasanta Miguel Sarmiento
Tesis Doctoral 2007



Estudio de la contaminación por drenajes ácidos de minas de las aguas superficiales en la cuenca del río Odiel (SO España)

Memoria presentada por AGUASANTA MIGUEL SARMIENTO, bajo la dirección del Dr. JOSÉ MIGUEL NIETO LIÑÁN y el Dr. MANUEL OLÍAS ÁLVAREZ, para obtener el título de DOCTOR.

Memoria realizada dentro del marco del Programa de Doctorado “Ciencias de la Tierra, Química y del Medio Ambiente” del Departamento de Geodinámica y Paleontología (Facultad de Ciencias Experimentales, Universidad de Huelva)

La doctoranda,

AGUASANTA MIGUEL SARMIENTO

Los directores de la tesis,

Dr. JOSÉ MIGUEL NIETO LIÑÁN

Profesor Titular de Universidad
Departamento de Geología
Universidad de Huelva

Dr. MANUEL OLÍAS ÁLVAREZ

Profesor Contratado Doctor
Departamento de Geodinámica y Paleontología
Universidad de Huelva

Huelva, abril de 2007

Tesis Doctoral defendida en la Universidad de Huelva el 26 de abril de 2007.

Miembros del Tribunal:

Presidente: D. Antonio Pulido Bosch (Universidad de Almería)

Secretario: D. Juan Carlos Cerón García (Universidad de Huelva)

Vocales: Dña. María Manuela Silva Abreu (Universidad de Lisboa)
D. Albert Soler i Gil (Universidad de Barcelona)
Dña. Corinne Casiot (UMR 5569, Francia)

Calificación: Sobresaliente Cum Laude.

Acreditación de Doctorado Europeo.



Estudio de la contaminación por drenajes ácidos de minas de las aguas superficiales en la cuenca del río Odiel (SO España)

Aguasanta Miguel Sarmiento

Abril de 2007

La presente Tesis ha sido desarrollada principalmente gracias a la financiación del proyecto científico REN2003-09590-C04-03 “Drenaje ácido de mina: Prevención, atenuación natural y tratamiento pasivo” y a los convenios entre la Universidad de Huelva y la Conserjería de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía titulados: “Evaluación del aporte de contaminantes a la ría de Huelva” y “Caracterización de la contaminación minera, tratamiento de efluentes ácidos de mina, modelización hidrológica de la cuenca del río Odiel y estudio de aportes a la ría de Huelva”.

La doctoranda ha disfrutado de una Beca pre-Doctoral dentro del Programa de Formación Personal Investigador (FPI) del Ministerio de Educación y Ciencia (convocatoria: 14.10.03).

El trabajo realizado ha sido efectuado fundamentalmente en la Facultad de Ciencias Experimentales de la Universidad de Huelva. Parte del mismo ha sido desarrollado en las instalaciones del departamento de Hydrosiences del centro *Maison des Sciences de L'Eau* de la Universidad de Montpellier (Francia) y en el *Institute for Research on Environment and Sustainability* (IRES) de la Universidad de Newcastle Upon Tyne (Inglaterra), este último financiado por el proyecto “Coal Mine Sites for Targeted” (COSTAR) del grupo de investigación Hydrogeochemical Engineering Research and Outreach (HERO).

*A José María y Rocío,
mis padres.*

*A Miguel,
mi serenidad.*

Muestreando antes del amanecer

(Cueva de la Mora, 1 de abril de 2005, 5 a.m.)

Aquí, esperando en la noche y contemplando la misma cosa;
tú ves una sucesión de procesos geoquímicos,
yo veo las variables que afectan a un equilibrio químico en continuo cambio...
Cada uno de nosotros ve e intenta explicar una mínima faceta de la realidad, pero...
¿y si fuésemos capaces de percibir sus infinitas facetas a la vez, que veríamos?
Ciertamente, la realidad es función de la percepción.

Cuando todo esto quede de nuevo en silencio,
cuando nadie perturbe su perfecta soledad y su suave discurrir,
¿cómo se verá así misma esta escorrentía de AMD?

Agradecimientos

A medida que este trabajo va finalizando vienen a mi memoria todas aquellas personas que de una manera u otra han hecho posible la elaboración de esta tesis doctoral. Me gustaría manifestar un sincero agradecimiento a todas ellas.

En primer lugar deseo expresar mi más profunda gratitud a mis directores de tesis, los doctores José Miguel Nieto Liñán y Manuel Olías Álvarez; por invocar mi espíritu científico, por la confianza y dedicación mostrada y porque la colaboración entre ambos proporciona un valioso bagaje de conocimientos del que me he nutrido durante todos estos años.

A las doctoras Françoise Elbaz-Poulichet y Corinne Casiot, componentes del departamento de Hidrociencia de la Universidad de Montpellier y colaboradoras en una de las partes de esta tesis doctoral.

Al proyecto COSTAR del grupo de Ingeniería Hidrogeoquímica HERO de la Universidad de Newcastle, por haberme dado la oportunidad de trabajar durante tres meses en su grupo de investigación y donde una parte de este trabajo fue llevado a cabo.

A mi colega y amigo el Dr. Daniel Sánchez-Rodas. Por su colaboración en una de las partes de este trabajo. Por las largas y amenas conversaciones que hemos tenido en esas salidas de campo de intempestivos horarios.

A mi marido Miguel Ángel Casalvázquez, por su inagotable paciencia, su apoyo incondicional y su colaboración tanto en labores profesionales como domésticas. Por todo esto y mucho más esta tesis doctoral también es fruto de su sacrificio.

A José Miguel, por su empatía, porque siempre ha sabido dar la motivación que en ocasiones se pierde y sobre todo porque su intachable actitud y su inalterable buen humor han permitido que la realización de este trabajo haya resultado altamente gratificante. A Manolo, por su calidad y capacidad de trabajo, porque siempre ha estado cuando lo he necesitado. A ambos por conseguir que estos años siempre los recuerde con cariño.

A todos y cada uno de los componentes del Grupo de Investigación de Geología Costera, en donde siempre me han tendido una mano y me han hecho sentir como si de uno de ellos me tratase.

A los Servicios Centrales de I+D de la Universidad de Huelva, donde se han realizado la mayoría de las labores de análisis de este trabajo. A Maria Jesús Vílchez y Manuel Quintero, por haber hecho soportables dichas labores.

A mis compañeros de trabajo porque siempre me han ofrecido su ayuda, especialmente a Carlos Ruiz, por su desinteresada e inestimable compañía en tantas y tantas jornadas de campo.

A mis padres, ...por todo. A mis suegros porque gracias a su cariño no parece tan lejos Granada.

A los muchos amigos, complemento imprescindible para los malos y buenos momentos surgidos en este trabajo. No puedo olvidarme de la primera persona que me brindó su amistad en Huelva, y que a pesar de la nieve y los miles de kilómetros que nos separan, sigo sintiendo cerca su apoyo.

Para terminar deseo dar las gracias a todos mis compañeros y amigos geólogos, porque ellos me han infundido la pasión por el conocimiento de esta ciencia.

Resumen

La cuenca del Odiel transcurre en su mayor parte a través de la llamada Faja Pirítica Ibérica (FPI), una de las principales regiones metalogénicas del mundo, con unas reservas originales de sulfuros masivos del orden de 1700 millones de toneladas. Asociado a la explotación de estos yacimientos de sulfuros se origina un lixiviado ácido con altas concentraciones de elementos tóxicos y sulfatos, por el proceso denominado Drenaje Ácido de Mina (AMD: *Acid Mine Drainage*). Estos lixiviados producen la degradación de la mayor parte de la red fluvial del río Odiel.

Entre los años 2002-2006 se realizó un estudio del estado de la contaminación por AMD en la cuenca del Odiel. Se tomaron muestras de agua en una red de control constituida por 91 puntos, con objeto de caracterizar y cuantificar el grado de la contaminación por drenaje ácido de minas y estudiar sus variaciones estacionales. Por otro lado, se realizó un estudio en dos de los embalses más importantes de la cuenca afectados por AMD.

En la muestra se han determinado las propiedades físico-químicas y se han realizado análisis de los cationes y aniones disueltos. Además se ha realizado un estudio de la especiación de arsénico y de hierro y un análisis geoquímico y mineralógico de los sedimentos del fondo de los embalses.

Como principales resultados se concluye que de los 1149 km de cursos fluviales de la cuenca del río Odiel, 427 km se encuentran afectados por drenajes ácidos de minas, lo que supone el 37% de la red hidrológica. Los mayores focos contaminantes en la cuenca del Odiel son originados por las minas de Tharsis, Riotinto, La Lapilla y San Telmo.

Las propiedades físico-químicas y composición de las aguas afectadas de la cuenca presentan fuertes variaciones espaciales en función, principalmente, de la proximidad al punto de vertido, de la dilución con aguas no afectadas, de la composición de los distintos depósitos de sulfuros, etc.

Asimismo, también se detectan fuertes variaciones estacionales en función del régimen de precipitaciones y temperaturas. Los mayores niveles de contaminación se producen durante el verano y el otoño.

En las aguas afectadas por AMD de los ríos Tinto y Odiel el arsénico se encuentra mayoritariamente en su especie As(V). En el río Tinto el As(III) representa sólo el 0.5% del As mientras que en la cuenca del Odiel esta especie representa el 9% del total del arsénico analizado. Las especies de As en estos medios hídricos están influenciadas por las variaciones estacionales de manera que la ratio As(III)/(V) aumenta en las temporadas húmedas. Las especies de As sufren fuertes procesos de fotooxidación, de manera que durante las horas nocturnas la concentración de As(III) puede ser incluso el doble que durante las horas diurnas. Las especies de Fe también sufren importantes variaciones cíclicas

diarias, durante las horas diurnas la proporción de Fe(II) se incrementa y durante la noche aumenta el Fe(III).

Los embalses estudiados actúan como sumideros de contaminantes, produciendo una atenuación natural de la contaminación. Esta atenuación se basa fundamentalmente en mecanismos de dilución y en la precipitación de sulfuros metálicos en las zonas anóxicas de los embalses o en la interfase agua-sedimento. No obstante, estos sedimentos poseen una gran cantidad de elementos altamente tóxicos, como Hg, Zn, Co o Cd, que podrían mobilizarse con pequeñas variaciones del pH.

Abstract

The Odiel River flows across the so called Iberian Pyrite Belt (IPB), one of the oldest and most famous polymetallic sulphide mining regions in the world. The IPB contains original reserves in the order of 1700 Mt. Mining activity in the IPB dates back to prehistoric times and though today there is almost no active mining, the pollution continues to generate. Acid mine drainage (AMD) is originated due to the oxidation of the polymetallic sulphides in the surface. It produces an acidic lixiviate which carries important amounts of sulphates and toxic elements. These leaches produce the degradation of the Odiel fluvial system.

A systematic survey was carried out from 2002 to 2006 along the whole river basin. Surface water samples were collected at 91 different stations in order to characterize and quantify the degree of pollution by AMD in the basin, and to study the seasonal variations of the sources of pollution. On the other hand, two of the most important water reservoirs of the basin, which are affected by AMD, were also studied.

Physicochemical parameters were measured *in situ*, and dissolved concentration of cations, anions and Fe and As species were analyzed in the water samples. Besides, a geochemical and mineralogical characterization of the sediments from the water reservoirs was carried out.

As main results, it is concluded that the Odiel basin contains 1149 km of fluvial creeks, and that 427 km of these are affected by acid mine drainage, representing 37% of the fluvial system. The most important pollutant sources in the Odiel basin are originated at the Tharsis, Riotinto, La Lapilla and San Telmo mines.

The physicochemical parameters and chemical composition of the AMD affected waters in the basin present strong spatial variations. These variations are mainly depending on the proximity to the pollution sources, the dilution with uncontaminated waters, the composition of the sulphide ore, etc. Likewise, seasonal variations are also detected depending on the rainfall season and temperatures. The highest levels of contamination are registered during summer and autumn.

Arsenic is mainly found like As(V) in the affected waters of the Tinto and Odiel Rivers. Around 0.5 % of the total As in the Tinto River is As(III), whereas it is around 9% in the Odiel basin. Arsenic species are influenced by the seasonal variations, so that the ratio As(III)/(V) increases in the wet season. Arsenic species are also strongly influenced by photooxidation processes, so that the difference in concentration during daytime and nighttime is ca. 100%. Iron species are also influenced by the diel cycles, so that the ratio Fe(II)/(III) increases during the diurnal hours.

The two water reservoirs studied act as sinks of the pollution, favouring the natural attenuation of the contamination. This attenuation is mainly based on the precipitation of

metallic sulphides in the anoxic zone of the sediments. Nevertheless, these sediments have an important amount of toxic metals, such as Hg, Zn, Co or Cd, which exhibit an important bioavailability under small variations of pH.

TABLA DE CONTENIDOS

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN	1
1. CONTAMINACIÓN POR DRENAJE ÁCIDO DE MINAS	2
2. HISTORIA DE LA MINERÍA EN LA FAJA PIRÍTICA IBÉRICA	4
3. HISTORIA DE LA CONTAMINACIÓN EN LA CUENCA DEL RÍO ODIEL	8
4. PROCESOS DE FORMACIÓN DEL DRENAJE ÁCIDO DE MINAS	12
4.1. Estequiometría de las reacciones	13
4.2. Cinética de las reacciones	15
4.3. Mecanismos catalizadores	17
4.4. Mecanismos de reacción electroquímica de la oxidación de sulfuros	20
5. ESPECIES DE ARSÉNICO EN LOS MEDIOS HÍDRICOS	23
5.1. Abundancia y toxicidad	24
6. ANTECEDENTES Y OBJETIVOS	28
CAPÍTULO II. DESCRIPCIÓN DE LA CUENCA	32
1. MARCO GEOGRÁFICO	33
2. MARCO GEOLÓGICO	34
2.1. Zona de Ossa-Morena	34
2.2. Zona Sudportuguesa	36
2.3. Yacimientos de sulfuros masivos	37
3. MARCO CLIMÁTICO	38
4. HIDROLOGÍA	43
5. EDAFOLOGÍA, VEGETACIÓN Y FAUNA	48
CAPÍTULO III. METODOLOGÍA	52
1. UBICACIÓN DE LOS PUNTOS DE OBSERVACIÓN Y PROGRAMA DE MUESTREOS	53
1.1. Caracterización de la contaminación en la cuenca	53
1.2. Estudio de las variaciones estacionales	56

1.3. Estudio de los embalses Sancho y Olivargas	56
1.4. Estudio de las especies de arsénico	57
1.5. Estudio de las variaciones cíclicas diarias	59
2. DETERMINACIÓN DE CATIONES Y ANIONES DISUELTOS	59
2.1. Toma y tratamiento de las muestras	59
2.1.1. Recipientes utilizados	60
2.1.2. Toma de muestra	60
2.1.3. Volumen de muestra	60
2.1.4. Conservación de las muestras	61
2.2. Determinaciones analíticas	61
2.2.1. Determinación de parámetros físico-químicos	61
2.2.2. Análisis mediante cromatografía iónica	62
2.2.3. Análisis mediante ICP-OES	63
2.2.4. Determinación de la alcalinidad	64
3. DETERMINACIÓN DE LAS ESPECIES DE ARSÉNICO	65
3.1. Procedimiento de muestreo para las especies de arsénico	67
3.1.1. Mediante la adición de AEDT	67
Material y reactivos utilizados en la toma de muestra	67
Procedimiento de muestreo	68
3.1.2. Mediante el uso in situ de resina catiónica	68
Material y reactivos utilizados en la toma de muestra	68
Procedimiento de muestreo	68
3.2. Determinaciones analíticas de las especies de arsénico	69
3.2.1. Material y reactivos usados en los análisis	69
3.2.2. Preparación de disoluciones	70
3.2.3. HPLC-HG-AFS	70
4. DETERMINACIÓN DE LAS ESPECIES DE HIERRO	72
4.1. Procedimiento de muestreo para las especies de hierro	72
4.1.1. Material y reactivos usados en la toma de muestra	72
4.1.2. Procedimiento de muestreo	72
4.2. Determinaciones analíticas de las especies de hierro	73
4.2.1. Material y reactivos usados en los análisis	73
4.2.2. Preparación de disoluciones	73
4.2.3. Preparación de la recta de calibración	73
4.2.4. Análisis de las muestras	74
5. ESTUDIO HIDROQUÍMICO DE PERFILES VERTICALES EN EMBALSES	75

5.1. Parámetros físico-químicos	75
5.2. Muestras de agua a distintas profundidades	76
6. ANÁLISIS QUÍMICO Y MINERALÓGICO DE SEDIMENTOS	77
6.1. Toma y tratamiento de las muestras	77
6.2. Extracción secuencial	78
6.2.1. Material y reactivos utilizados en el análisis	78
6.2.2. Preparación de las muestras	79
6.2.3. Preparación de disoluciones	79
6.2.4. Procedimiento de la extracción secuencial	79
6.3. Determinación de parámetros físico-químicos, aniones y cationes en el agua de poro	80
6.4. Especies de Fe disuelto en el agua de poro	81
6.4.1. Material y reactivos utilizados en el análisis	81
6.4.2. Preparación de disoluciones	81
6.4.3. Preparación de la recta de calibración	81
6.4.4. Análisis de las muestras	82
6.5. Determinación de especies de Fe(III) amorfo en los sedimentos	82
6.5.1. Preparación de reactivos	82
6.5.2. Preparación de la recta de calibración	82
6.5.3. Análisis de las muestras	83
6.6. Especies de azufre reducido en los sedimentos	83
6.6.1. Reactivos y material necesario	83
6.6.2. Preparación de disoluciones	84
6.6.3. Procedimiento	84
Análisis de azufre elemental	84
Análisis de sulfuros volátiles en ácidos	85
Análisis de sulfuro pirítico	86
6.7. Análisis mineralógico mediante Microscopía Electrónica de Barrido	86
7. MEDIDAS DE CAUDAL EN LOS CURSOS FLUVIALES	87
8. TRATAMIENTO DE DATOS	88
CAPÍTULO IV. RESULTADOS	89
1. DISTRIBUCIÓN ESPACIAL DE LA CONTAMINACIÓN EN LA CUENCA DEL RÍO ODIEL	90
1.1. Subcuenca del río Oraque	91
1.1.1. Rivera de la Pelada	92

1.1.2. Arroyo del Tamujoso	95
1.1.3. Rivera de la Fresnera	97
1.1.4. Río Oraque y minas de Tharsis	101
1.1.5. Evolución de la contaminación a lo largo del curso principal del río Oraque	104
1.1.6. Longitud de cursos afectados en la cuenca del Oraque	107
1.2. Subcuenca de la rivera del Meca	109
1.2.1. Entorno minas de Tharsis	109
1.2.2. Rivera de la Dehesa Boyal	112
1.2.3. Entorno Embalse del Sancho	113
1.2.4. Evolución de la contaminación a lo largo de la rivera del Meca	115
1.2.5. Longitud de cursos afectados en la cuenca de la rivera del Meca	118
1.3. Subcuenca del río Odiel	119
1.3.1. Cabecera de la cuenca del Odiel	120
1.3.2. Entorno minas Concepción, Esperanza y Poderosa	122
1.3.3. Arroyo Agrio	126
1.3.4. Riveras Seca y Escalada	129
1.3.5. Rivera del Olivargas	131
1.3.6. Entorno rivera del Villar	135
1.3.7. Entorno mina Campanario	140
1.3.8. Entorno mina La Torerera y Gibraleón	142
1.3.9. Evolución de la contaminación a lo largo del curso principal del río Odiel	145
1.3.10. Longitud de cursos afectados en la subcuenca del Odiel	147
1.4. Conclusiones	152
2. CARACTERÍSTICAS HIDROQUÍMICAS DE LA CUENCA DEL ODIEL	153
2.1. Arroyos naturales	153
2.1.1. Influencia de aerosoles marinos	155
2.2. Arroyos afectados por AMD	160
2.2.1. Características químicas de los arroyos afectados por AMD	160
Análisis multivariante	161
2.2.2. Clasificación de las muestras afectadas por AMD	168
2.2.3. Análisis del estado de saturación y especiación química	172
Especies químicas	174
Estados de saturación	178
Oxihidroxisulfatos de Fe	179
Minerales de aluminio	185
Sales solubles evaporíticas	189

Influencia de las estructuras estromatolíticas en la composición del agua	191
2.3. Conclusiones	194
3. VARIACIONES ESTACIONALES DE LA CONTAMINACIÓN EN LA CUENCA DEL ODIEL	196
3.1. Variaciones estacionales en los arroyos no afectados	197
3.2. Variaciones estacionales en los arroyos afectados	198
3.2.1. Comparación entre dos puntos del río Odiel	206
3.2.2. Variación del contenido metálico	211
3.3. Variaciones estacionales del estado de saturación en los arroyos afectados	218
3.4. Carga contaminante a la cuenca del Odiel	221
3.5. Conclusiones	228
4. ESPECIES DE ARSÉNICO EN LOS CURSOS AFECTADOS POR AMD	229
4.1. Introducción	229
4.1.1. Hidroquímica de las especies de arsénico	229
4.1.2. Comparación entre los ríos Tinto y Odiel	232
4.2. Resultados	233
4.2.1. Efectos del hierro sobre la especiación del arsénico	236
4.2.2. Variaciones estacionales de las especies de arsénico	240
4.2.3. Reacciones fotoquímicas del hierro y arsénico	246
Variaciones cíclicas diarias	249
4.3. Conclusiones	260
5. PROCESOS DE ATENUACIÓN DE LA CONTAMINACIÓN EN EMBALSES AFECTADOS POR AMD	262
5.1. Parámetros físico-químicos de los perfiles verticales	264
5.1.1. Temperatura	270
5.1.2. Conductividad eléctrica	271
5.1.3. Oxígeno disuelto	273
5.1.4. pH	274
5.1.5. Potencial rédox	275
5.2. Procesos químicos y mineralógicos en los embalses afectados por AMD	276
5.2.1. Estudio de las aguas en el perfil vertical del los embalses	276
5.2.2. Estudio de los sedimentos de los embalses	282
Análisis del agua de poro	282
Análisis de los sedimentos	284
Especies de azufre reducido en los sedimentos	291
5.3. Conclusiones	295

CAPÍTULO V. CONCLUSIONES GENERALES	298
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	304

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN



Cerro Colorado (Minas de Río Tinto)

1. Contaminación por drenaje ácido de minas	2
2. Historia de la minería en la Faja Pirítica Ibérica	4
3. Historia de la contaminación en la cuenca del río Odiel	8
4. Proceso de formación del drenaje ácido de minas	12
5. Especies de arsénico en los medios hídricos	23
6. Antecedentes y objetivos	28

1. CONTAMINACIÓN POR DRENAJE ÁCIDO DE MINAS

La contaminación de los recursos hídricos es un gran problema a escala mundial y está íntimamente relacionado con el modo en que usamos los recursos de la Tierra. El crecimiento demográfico, la industrialización y la concentración urbana, contribuyen a lo que es una amenaza para el hombre contemporáneo: el deterioro de su medio ambiente.

Debido a la dependencia vital del medio acuático, desde sus inicios el hombre siempre ha tendido a establecerse en las cercanías de ríos, lagos o áreas costeras provocando el deterioro de la calidad del agua. Desde hace siglos ha existido contaminación en las aguas, como en la desembocadura del Nilo, donde se han evidenciado altos niveles de contaminación desde tiempos muy remotos (Said, 1993). Pero es a partir de la revolución industrial iniciada a comienzos del siglo XIX cuando el problema se ha extendido a ríos y mares de todo el mundo.

El ciclo natural del agua tiene una gran capacidad de autodepuración. Pero esta misma facilidad de regeneración del agua, y su aparente abundancia, hace que sea el vertedero habitual en el que arrojamamos los residuos producidos por nuestras actividades.

Uno de los mayores problemas para el medio hídrico procede de la contaminación por metales pesados. El agua contiene, de forma natural, pequeñas concentraciones de metales pesados, algunos de los cuales no sólo no resultan perjudiciales para el ecosistema sino que son necesarios para el desarrollo de los organismos vivos. El problema surge cuando se produce un aumento en la concentración de estos elementos, convirtiéndose entonces en sustancias tóxicas para los organismos.

La contaminación por metales pesados presenta algunas particularidades que la hacen especialmente peligrosa: la toxicidad a determinadas concentraciones en el agua o los sedimentos, lo que implicará la muerte por envenenamiento de las especies que habiten el medio, la persistencia, ya que los metales pesados no son biodegradables por lo que permanecen en el medio, y la bioacumulación en algunos organismos, pudiendo introducirse en las redes tróficas.

De todas las causas de contaminación hídrica el drenaje ácido de minas (AMD, siglas de *acid mine drainage*) es uno de las más graves, por su naturaleza, extensión y dificultad de resolución. Este problema afecta a aquellos lugares donde se explotan yacimientos con presencia de sulfuros bien para el aprovechamiento de la pirita, carbón, oro, plata, etc.

Se conocen multitud de lugares afectados en mayor o menor medida por AMD. Aunque los ejemplos más frecuentes de contaminación proceden de los Estados Unidos de América y Canadá, este problema afecta a numerosos estados de África, Sudamérica, Europa, Australia y Asia. Solo en EEUU se estiman en casi 20000 km los cursos fluviales contaminados por drenaje ácido de minas (Kleinmann, 1989). Ejemplos son el Cement Creek en el estado de

Colorado (Schemel et al., 2000; Kimball et al., 2002), Rocky Mountain en Montana (August et al., 2002; Nimick et al., 2005a), Richmond Mine en California (Jamieson et al., 2005) o la contaminación que se produce en las cuencas carboníferas de Pennsylvania (Kairies et al., 2005). En Canadá existen multitud de depósitos de sulfuros como es el caso de las minas de Sudbury en Ontario, o la mina Doyon en Québec (Sracek et al., 2004).

Otros muchos lugares del mundo se encuentran afectados por el drenaje ácido como es el caso de Johannesburgo y sus minas de oro (Naicker et al., 2003); las minas de Mount Bischoff al oeste de Tasmania (Gault et al., 2005); las minas de carbón en Korea (Kim y Chon, 2001; Yu y Heo, 2001); las minas de oro de China (Zabowski et al., 2001); los depósitos del centro de Perú, etc.

En Europa muchos países tienen también el mismo problema, como es el caso de las minas de Libiola en Italia (Dinelli et al., 2001; Dinelli y Tateo, 2002; Accornero et al., 2005); las minas de lignito en Alemania (Knöller et al., 2004); los depósitos metalíferos en Inglaterra (Jarvis y Younger, 2000; Younger et al., 2005); las minas de carbón de Escocia (Woulds y Ngwenya, 2004), las minas de Carnoules (Casiot et al., 2003a; Casiot et al., 2003b; Casiot et al., 2004) o las de Morvan (Monna et al., 2004) en Francia; las minas de carbón al sur de Polonia; las pequeñas minas de sulfuros en Suecia; las minas de uranio en la República Checa; las minas de sulfuros en el sur de Portugal, etc.

En España existen algunos lugares donde la contaminación por drenaje ácido de minas es importante, como es el caso de las cientos de explotaciones de carbón (Monterroso y Macias, 1998) o las minas de mercurio (Loredo et al., 2005) en Galicia, Asturias y País Vasco.

Pero es en Andalucía donde la contaminación producida por las minas de sulfuros metálicos lleva siendo una constante desde tiempos muy remotos. Esta contaminación se origina debido a la existencia en esta comunidad de la llamada Faja Pirítica Ibérica, con unas reservas originales de 1700 millones de toneladas de sulfuros, considerada como una de las más importantes regiones metalogénicas del mundo. Esta masa forma una gran franja de 230 km de largo por unos 50 km de ancho, que se extiende desde la provincia de Sevilla hasta el Oeste de Portugal.

Como consecuencia de la intensa actividad minera a la que ha estado sometida la Faja Pirítica Ibérica durante siglos, son muy numerosos los cursos de agua afectados por AMD. Algunos ejemplos son el río Guadiamar, afluente del Guadalquivir, la rivera del Covica y del Chanza, afluentes del río Guadiana en la provincia de Huelva, o las cuencas fluviales de los ríos Tinto y Odiel, las cuales tienen la casi totalidad de sus redes hidrográficas afectadas por drenajes ácidos de minas.

2. HISTORIA DE LA MINERÍA EN LA FAJA PIRÍTICA IBÉRICA

La Faja Pirítica Ibérica es una de las regiones más explotada por el hombre desde la antigüedad. Se tiene constancia arqueológica de que la producción de metales dio sus primeros pasos en algún momento del tercer milenio antes de nuestra era, lo que se traduce en casi 5000 años de minería.

Las primeras actividades minero-metálicas se remontan al periodo Calcolítico (Nocete y Linares, 1999), donde ya existía una actividad especializada en la producción de cobre a partir de los minerales carbonatados (azurita y malaquita), óxidos (cuprita y tenorita) e incluso sulfuros (calcocita y covellita) (Sáez et al., 2003; Nocete et al., 2005a).

En la Edad del Bronce (2000 a.C.) el empleo del cobre arsenical en la manufacturación de utensilios indica que el metal procedía de la fusión de sulfosales. Ente el Bronce Inicial y el Bronce Medio (1800 – 1200 a.C.) se comenzó a fundir la plata por primera vez en la Península Ibérica (Pérez Macías, 1996). A medida que la producción crecía, fue desarrollándose una minería de ladera buscando los minerales en los gossan ricos en plomo y plata, originados por la oxidación de los sulfuros complejos.

En el Bronce Final (1200 – 900 a.C.) se vivió un gran florecimiento de las actividades mineras y metalúrgicas, con la implantación de un fuerte comercio que fue controlado paulatinamente por los mercaderes fenicios (Blanco y Rothemberg, 1981; Salkield, 1987). Este auge tecnológico y cultural se concretó con una civilización nativa que basó su economía en la producción de metales, alcanzando grandes cotas de poder. Este pueblo era conocido entre los griegos con el mítico nombre de Tartessos.

Aunque era el cobre el metal más utilizado por aquel entonces, fue perdiendo pujanza en la región, desplazado por el ímpetu arrollador de la minería de la plata que reportaba mayores beneficios y que demandaría abundante mano de obra. A pesar de esto, los tartesios no renuncian a la producción de bronce, importando el estaño necesario para su fabricación del Norte de la Península Ibérica o de las Islas Británicas.

Hacia la primera mitad del siglo VI a.C., se observan signos de decadencia en Riotinto, que coincide temporalmente con un auge en las producciones de Tharsis, prolongándose este hecho hasta principios del siglo V a.C. (Carrasco Martiáñez, 2000).

La civilización Cartaginesa se convirtió en la primera potencia del Mediterráneo Occidental (Pinedo Vara, 1963) estableciéndose en el Sureste peninsular y desarrollando una gran industria minerometalúrgica. A partir de este momento los días de Tartessos estaban contados ya que los colonizadores impusieron un bloqueo económico que perjudicó seriamente los intereses comerciales de los nativos. Finalmente se hicieron con la propiedad de las minas.

Las minas de la península atrajeron a una potencia militar y económicamente emergente: Roma. Esto produjo largos años de luchas que dificultaron la minería en toda la región y que no se recuperaron hasta el siglo III a.C. Con la llegada de la paz, el Suroeste Ibérico vivirá

una era de esplendor. La dominación romana comporta un gran desarrollo de la minería y la metalurgia. Este impulso tecnológico hizo posible la explotación de los yacimientos a una escala no conocida hasta entonces y que sobreviviría hasta nuestros días (Davis et al., 2000).

Casi todas las minas explotadas en la FPI durante los dos últimos siglos mostraban indicios de haber sido trabajadas en tiempos romanos (Pinedo Vara, 1963). Durante los siglos XVIII, XIX y XX se reconocieron y se rehabilitaron kilómetros de galerías y millares de pozos, ya que la minería era principalmente subterránea, siendo la plata el principal metal beneficiado a partir de las tierras jarosíticas situadas en el contacto entre el gossan y los minerales secundarios.

La minería del cobre fue más tardía debido a que la minería a cielo abierto no se empleó porque las leyes medias de los yacimientos de la FPI eran inferiores a las que buscaban, probablemente por encima del 5% en cobre. Las menas explotadas fueron los minerales de la zona de enriquecimiento supergénico y quizás también las calcopiritas de mayor ley. Finalmente la metalurgia del cobre recuperó el impulso perdido en el Bronce Final a partir del s. I d.C. con las minas en manos del Imperio Romano.

Hasta entonces, el resultado de la intensa explotación tartésica y romana fue más de 20 millones de toneladas de escorias de las que casi un 80% se encontraba en Riotinto, el 20% en Tharsis y el resto repartidas entre otras minas. Se ha estimado que estas escorias proceden de la fundición de unos 30 millones de toneladas de mineral, el 90% de las cuales se extrajeron en la época romana (Flores Caballero, 1988).

Tras el siglo II d.C. las minas entraron en una decadencia progresiva. Con la llegada de los visigodos a la península (405 d.C.) podría hablarse ya de abandono de la explotación industrial. Durante la dominación árabe parece que hubo actividades de rapiña en algunas minas aprovechando los trabajos romanos, pero las labores no presentan características diferentes a las de la etapa Imperial (Carrasco Martiáñez, 2000).

En el año 1555, en las cercanías de la pequeña aldea sevillana de Guadalcanal, se descubrieron unos ricos filones de galena argentífera. Esto provocó una avalancha de registros en busca de oro y plata en las provincias de Huelva y Sevilla.

A principios del siglo XIX el Estado Español sufrió una grave crisis económica debido a la Guerra de la Independencia y la pérdida paulatina de las colonias americanas. Por el contrario en Europa hubo un florecimiento del comercio y de la industria. Inglaterra estaba en el apogeo de la construcción de su imperio (Checkland, 1967). El establecimiento de compañías inglesas en ultramar, permitió al país ocupar posiciones de privilegio en el mercado internacional a través del cobre y del ácido sulfúrico. El consumo de estas sustancias fue en aumento a partir de 1820 (Avery, 1985). El cobre pasó de estar ligado exclusivamente a la industria bélica, a tener múltiples aplicaciones en la nueva industria eléctrica por sus excelentes propiedades conductoras. A partir de 1821, la producción mundial de este metal se incrementó en un 30% por década (Flores Caballero, 1983).

La minería del Suroeste recibió el impulso definitivo a mediados de siglo con el fuerte crecimiento de la industria química, principal consumidora de azufre. El azufre se empleaba para la fabricación de ácido sulfúrico, que es la base para fabricar fertilizantes, álcalis, explosivos, etc. Hasta entonces se consumía azufre nativo y fue a partir de la posibilidad de utilizar la pirita para fabricar el ácido sulfúrico cuando comenzó la producción industrial de las piritas inglesas e irlandesas, con una ley media del 35% en azufre. Pero debido a que las piritas de España y Portugal poseen leyes superiores al 45% en azufre, estas se convertirían en el objetivo de las empresas químicas. Numerosos agentes europeos comenzaron a recorrer viejas minas del Sur en busca de la deseada pirita.

A partir de 1855 comenzaron las explotaciones de pirita y manganeso y en apenas diez años la capital onubense se situó en el cuarto lugar entre los puertos españoles por tráfico marítimo y avanzando el siglo alcanzaría el segundo puesto. En Europa la región comenzó a conocerse como “la California del cobre” (Carrasco Martiáñez, 2000).

Hacia 1858 se empezaron a aprovechar los metales contenidos en las cenizas de pirita, resultantes de la tostación del mineral en las fábricas de ácido. Este hecho dio un valor añadido a la pirita y sirvió de aliciente a nuevos inversores. Así llegaron otras compañías, ligadas a la industria química, que provocaron una auténtica revolución industrial. A partir de entonces se aceleró la introducción de la gran minería a cielo abierto.

Unas de las primeras amenazas para el mercado de las piritas la constituyó el desarrollo de un nuevo proceso de fabricación de carbonato sódico que no precisaba del sulfúrico como materia prima. La apertura de las grandes minas en Chile, EEUU, Sudáfrica y otros países provocó una caída continua en los precios, disminuyendo aproximadamente a un tercio de su valor entre 1872 y 1886 (Carrasco Martiáñez, 2000).

Sobre 1890 la demanda de azufre experimentaría un nuevo crecimiento. Para evitar las tentaciones monopolistas de los productores de pirita cuarenta y cinco fabricantes ingleses de álcalis decidieron unirse formando la mayor agrupación química del mundo: The United Alkali Company. La estrategia era hacerse autosuficiente y controlar todas sus materias primas y la pirita era la primera de ellas.

El nuevo siglo empezó con nuevas perspectivas. El precio del cobre sufrió un repunte debido a la guerra ruso-japonesa de 1906 a 1907. Esta situación se prolongó durante las dos primeras décadas del siglo y generó sustanciosos beneficios, de manera que la producción anual de piritas españolas suponía entre el 50 y 60% del total mundial. El 90% de esa producción se vendía como mena de azufre, lo que significa que las piritas españolas aportaban al mercado casi el 50% del azufre consumido en el mundo (Mandariaga, 1920). El cobre metal producido a partir de las piritas españolas suponía el 8% del total mundial.

Las cenizas de tostación de las piritas se vendían para obtener por diferentes procedimientos cobre, plomo, zinc, oro, plata y otros metales. El hierro pirítico llegó a significar en las dos primeras décadas del siglo XX aproximadamente el 3% de la producción mundial y el 22% de la española.

A lo largo de las tres primeras décadas del siglo fueron introduciéndose los procesos de flotación. Esta técnica mineralúrgica permitió que se explotaran minerales de leyes inferiores a las que habían sido beneficiadas hasta entonces. A principios de los años 30 comenzó la explotación de una nueva mena de cobre donde se instaló el primer concentrador para minerales de este tipo en Riotinto. Además ciertos minerales piríticos empezaron a considerarse como una posible fuente de otros metales además del cobre.

La gran Guerra Europea contribuyó al alza en los precios de las materias primas. La cotización del cobre, tras la caída de 1908 provocada por la apertura de nuevos yacimientos en Chile y EEUU, experimentó un repunte claro a partir de 1916, aunque al final el conflicto cayó de nuevo. Los riesgos del transporte marítimo durante el conflicto bélico, ocasionaron una disminución en las exportaciones hacia otro de los grandes consumidores de piritas como era EEUU. Para compensar la reducción de la oferta, EEUU potenció la producción de ácido a partir del azufre nativo de los domos del Golfo de Méjico.

Para hacer frente a esta situación se formó en Londres The Pyrites Producers Association (PPA), con el objeto de sostener la cotización del azufre en los tiempos de crisis. En mayo de 1931 Alkali se unió a otras empresas para crear Imperial Chemical Industries (ICI) que se convertirá en el mayor grupo químico del mundo. En ese momento se tomó la decisión definitiva de abandonar los negocios mineros en España.

La década de los treinta fue particularmente conflictiva en España culminando con la Guerra Civil. La recuperación de las minas de la Faja Pirítica Ibérica, que estaban en manos extranjeras, se convirtió en un objetivo primordial para los sucesivos gobiernos de la dictadura. En agosto de 1936 la provincia de Huelva estaba prácticamente ocupada y el gobierno de Burgos comenzó a poner trabas a las exportaciones a los países que les eran hostiles. Durante el conflicto se requisó el 50% del valor de la producción de Riotinto. El fin de la guerra impulsó la reconstrucción europea y se disparó la demanda de materias primas.

En la década de los 50 se vivió una revitalización del mercado internacional de la pirita, debida a la escasez de azufre, que permitió un repunte en los precios de este mineral. La década de los 60 es la del “milagro económico” español, que vino propiciado por la nueva política aperturista de la dictadura. En Huelva, esta nueva etapa se materializó a partir de 1964 con la construcción, en terrenos aledaños al puerto de la capital, del Polo Industrial de Promoción y Desarrollo, conocido actualmente como Polo Químico, donde se trasladó la fundición de cobre y la fábrica de ácido de Riotinto en 1970.

A finales de los 60 cayó el volumen de piritas exportadas a clientes tradicionales como Alemania, Gran Bretaña o Bélgica. Las minas productoras de piritas entran en decadencia al reducirse el mercado para su producto. A la competencia del azufre extraído mediante el proceso Frasch se unió el azufre recuperado por desulfuración de los gases de las fundiciones de metales, del gas natural o del petróleo. Estos procesos se comenzaron a aplicar a principios de los 60, pero en los 70 la legislación medioambiental se endureció, obligando a las empresas de hidrocarburos a eliminar el azufre de sus productos. Por otra parte, los productores de ácido se mostraban cada vez más tendentes a utilizar azufre

elemental porque, además de su mayor rendimiento, eliminaba el problema que representaba la eliminación de las cenizas generadas en la tostación de la pirita.

Por otro lado, la producción mundial de cobre aumentó hasta alcanzar la cifra de 9 millones de toneladas. La FPI no quedó al margen y se intensificaron la investigación geológica, metalúrgica y mineralúrgica. En 1970 se puso en marcha el mayor proyecto minero realizado en España hasta la fecha: la explotación a cielo abierto de cobre, oro y plata de Cerro Colorado.

A principios de los 80, las minas a cielo abierto reforzaron su flota con modernas máquinas de gran tonelaje. Las explotaciones subterráneas también se modernizaron, pero la crisis energética mundial, la entrada en el mercado de nuevos materiales, como el aluminio o la fibra óptica, y el reciclaje, causaron un receso en la demanda de cobre y la consiguiente depreciación a partir de 1982, que culminaría con la gran crisis de 1986.

En 1982 las ventas de pirita cruda nacional sufrieron una caída del 12% provocada principalmente por la disminución en las ventas de abonos. Además, la creciente presión que ejercían ciertos sectores ambientalistas motivó que las cenizas producidas en la tostación de los minerales piríticos empezaran a considerarse un residuo tóxico. Se llegó a la situación en la que los compradores de pirita firmaban contratos en los que se acordaba de antemano el destino de las cenizas. Así comenzó un rosario de cierres de explotaciones que afectó principalmente a la pequeña y mediana minería. Para superar la crisis, Río Tinto Minera, S.A. abandonó la producción de cobre, potenciando la de oro y plata, quedando la Compañía de Tharsis como única productora de pirita cruda. En 1992 se suspendieron totalmente las labores en Corta Atalaya.

Actualmente, el aumento del precio de las materias primas, causado sobre todo por la entrada de China e India en el mercado de consumo, ha hecho que se replantee la viabilidad económica de la minería metálica. Así, en la Faja Pirítica Ibérica, además de las minas portuguesas y Aguas Blancas (Badajoz) en explotación, existen dos nuevas minas funcionando en la actualidad: mina de Cobre-Las Cruces (Sevilla) y mina de Aguas Teñidas (Huelva). Otras como la de Lomero-Poyatos (propiedad de Cambridge Mineral Resources PLC) y La Zarza (a través de la empresa irlandesa Ormonde) están estudiando su viabilidad.

3. HISTORIA DE LA CONTAMINACIÓN EN LA CUENCA DEL RÍO ODIEL

Estudios arqueológicos recientes revelan la conexión entre los inicios de la minería y la contaminación por metales pesados en el Golfo de Cádiz (Nocete et al., 2005a). Análisis a través de radiocarbono (^{14}C) identifican en Cabezo Juré (Alosno) los primeros trabajos en la minería del cobre en la primera mitad del tercer milenio antes de Cristo. Esta minería era posible debido a la masiva presencia de minerales de cobre tales como carbonatos, óxidos y sulfuros poco profundos (Sáez et al., 2003). Otra evidencia es la gran cantidad de

instalaciones para la producción metalúrgica encontradas por la zona, tales como hornos y crisoles, instrumentos como martillos y moldes, y los productos obtenidos en dichos trabajos como cuchillos y sierras.

A partir de las conchas de los moluscos se han determinado los niveles de contaminación en el Golfo de Cádiz 5000 años antes de nuestra era (Nocete et al., 2005a). Los moluscos se nutren por la filtración del agua de mar de forma que algunos elementos disueltos son asimilados en sus partes duras (Gómez-Ariza et al., 1999; Kahle y Zauke, 2003). Por ejemplo, experiencias llevadas a cabo con moluscos, muestran como el dimetil arsínico y el monometil arsónico (DMA y MMA, especies metiladas del arsénico) son biotransformados por microorganismos presentes en el agua, acumulándose esta especie tanto en la concha como el tejido de los moluscos (Sánchez-Rodas, 1997).

En la figura I.3.1 se muestran los niveles de algunos metales traza encontrados en las conchas de la *Venerupis decussata* tomados en varios depósitos arqueológicos del suroeste de la península Ibérica. A partir de dicho trabajo se puede estudiar de manera indirecta, la evolución de los niveles de metales pesados en el Golfo de Cádiz entre los años 6000 y 2200 antes de Cristo.

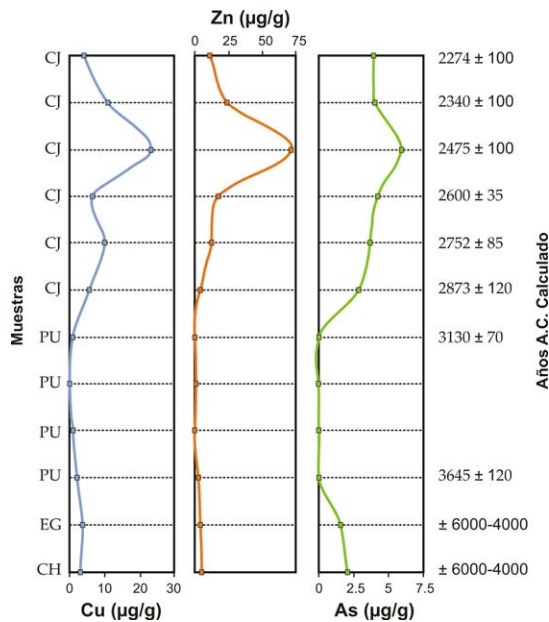


Figura I.3.1. Contenido de metales traza en conchas de moluscos tomadas de varios depósitos arqueológicos en el suroeste de España. (Nocete et al., 2005a)

Aunque del sexto al cuarto milenio antes de Cristo los niveles de Cu, Zn y As son bajos, el nivel de fondo de algunas muestras en este periodo es más alto que el encontrado en las

costas del este de Portugal. Esto puede corresponderse con descargas naturales de algunos depósitos sulfurosos superficiales. En el tercer milenio antes de Cristo el contenido en estos metales aumenta considerablemente, coincidiendo con las primeras actividades mineras registradas en Cabezo Juré (Alosno).

El río Odiel lleva consigo multitud de historias de diferentes culturas que, desde mucho tiempo atrás, se han asentado en sus márgenes. Luxia Romano⁽¹⁾, Río de la Sal o Río de los Puentes⁽²⁾ son algunos de los nombres con los que se le denominaba antes del Siglo X. Otros nombres como Odael (De Los Ríos, 1983), Gudiel, Guadiel (Mora-Negro y Garrocho, 1974), Odier, Hodier, Uruel y Huriel se recogen en distintos documentos de archivo de los Siglos XVII y XVIII (Gómez Ruiz, 2003).

La abundante información documental existente sobre el Odiel nos permite tener una visión ecológica de su evolución a lo largo del tiempo (textos recogidos por Gómez Ruiz, 2003):

Transcurre el río...entre montes demasiado altos...y no sirve su agua para otra cosa que para mover molinos de pan...⁽³⁾

Tuvo en otras épocas...aguas de calidad exquisita ... con pesca⁽⁴⁾ y...almejas en sus fondos arenosos.

Sus márgenes estaban pobladas de bosques, frutales y huertas⁽⁵⁾. También había tierras de labor que se extendían por los cerros colindantes.

En las presas de algunos molinos ofrecía sus servicios el barquero de vado. Criaba pescados de agua dulce⁽⁶⁾ que capturaban con red los molineros en las aliviaderas del herido.

Estos documentos muestran al Odiel como un río activo aunque poco rentable para el uso agrícola por carecer de vegas en sus orillas. Mayoritariamente sus aguas se empleaban como fuente de energía como indican los molinos hidráulicos que todavía permanecen en sus orillas (Figura I.3.2).

Aunque como se ha relatado al principio de este capítulo, se tiene constancia de la posible contaminación que el río Odiel pudiese albergar en periodos concretos a lo largo de su historia, la alteración más importante de las aguas del río Odiel comenzó en la segunda mitad del siglo XIX. Esta contaminación coincide con el inicio de explotaciones tecnificadas y a gran escala de los complejos piríticos ubicados en su cuenca de drenaje. Muchos de estos yacimientos permanecían inactivos desde los tiempos del Imperio Romano.

⁽¹⁾ Plinio Segundo, Cayo (22-79 d C), llamado Plinio El Viejo. Historia Natural dedicada a Tito. Al describir nuestras costas, dice: “*oppidum Onobam aestuaria...interfluentes Luxia et Urium...*”

⁽²⁾ “...villa que chaman Jivrleon...que jaz...o río d’ Alcanatil...que ha fundamentos antiguos de pontes...e otrosí chaman muios...río de la Sal...”. Memorias de la Real Academia de la Historia. Tomo III. Lisboa, 1953.

⁽³⁾ Archivo Municipal de Valverde del Camino, 1770. Leg. 10. Respuestas al Intendente de Sevilla.

⁽⁴⁾ Madoz, 1985. Diccionario Geográfico, Histórico y Estadístico. Referencias a Gibraleón. Excma. Diputación de Huelva.

⁽⁵⁾ Archivo Diocesano de Huelva, 1735. Leg. 1, número 3.

⁽⁶⁾ Arroyo-Valero, 1963. Breve historia de Valverde. Imprenta Fernández. Valverde del Camino, Huelva.

No obstante, se tiene constancia de un informe escrito por el clérigo Diego Delgado al rey Felipe II en 1556 (Flores-Caballero, 1981) y que de forma clara describe la contaminación por AMD como sigue:

“En este río no se cría ningún género de pescado, ni cosa viva, ni las gentes las beben, ni las alimañas, ni se sirve de esta agua en ninguna cosa. Tiene otra propiedad, que si le echan un hierro en el agua, en pocos días se consume; esto yo lo probé y tomé una rana viva y la eché en el río y luego murió sin poder salir del agua”.

Algunos autores sugieren que este texto describe las aguas procedentes de un afluente del Odiel, el actual arroyo Agrio procedente de las minas de Ríotinto (Gómez Ruiz, 2003), aunque lo más probable es que se trate de una descripción del propio Río Tinto.



Figura I.3.2. Antiguo molino hidráulico en el Odiel (Sotiel Coronada).

Las minas de La Zarza en 1853, La Poderosa en 1864, Castillo de Buitrón en 1865, Río Tinto en 1873 y Sotiel en 1883, entre otras minas de menos entidad, comienzan a ser explotadas con la tecnología más moderna de la época. Más tarde, ya en el Siglo XX, entran en actividad San Platón, El Tinto-Santa Rosa y La Esperanza. Todas estas minas vertían a la cuenca del Odiel su química de desecho sin correcciones (Pinedo Vara, 1963).

En 1886 ya estaba contaminado el arroyo Mojafre por las minas de la Zarza. Este arroyo vierte sus aguas sobre el Olivargas, uno de los principales afluentes del Odiel. Por estos años la Rivera de la Escalada también estaba afectada por los vertidos de la mina de San Miguel.

Once años después se nombra a la rivera de El Villar como Rivera Amarga, alterada por los vertidos de la mina de Castillo del Buitrón (Gómez Ruiz, 2003).

El proceso de alteración de la cuenca prosiguió a ritmo creciente, paralelo a la intensificación de las explotaciones. El beneficio de minerales por calcinación al aire libre, tan lesivo para el medioambiente, fue sustituido por sistemas de canaleo (Figura I.3.3), cuyos residuos ácidos iban a parar directamente al río desde las conducciones y balsas.



Figura I.3.3. Sistema de canaleo en la mina de Tinto Santa Rosa

4. PROCESO DE FORMACIÓN DEL DRENAJE ÁCIDO DE MINAS

Un importante problema medioambiental asociado a los trabajos de minería de sulfuros y del carbón resulta de la oxidación de los minerales sulfurosos y de los productos que ésta oxidación genera. Los principales sulfuros metálicos encontrados en los residuos mineros y susceptibles a la oxidación son la pirita y la pirrotina, pero existen otros muchos sulfuros cuyos productos de oxidación liberan elementos tales como arsénico, cobre, cobalto, cadmio, cromo, mercurio, níquel, plomo, etc.

El más común de los sulfuros metálicos que se encuentran en la naturaleza es la pirita (FeS_2). Ésta se puede encontrar en rocas ígneas, depósitos sedimentarios, hidrotermales, etc (Holmes y Crundwell, 2000). La industria minera y metalúrgica ha utilizado ampliamente este mineral debido a que se puede encontrar asociado a otros sulfuros ricos en Cu, Co, Ni,

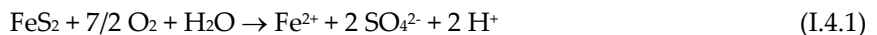
etc. (Rimstidt y Vaughan, 2003). Otro gran destino comercial de este mineral es la síntesis de ácido sulfúrico.

Los mecanismos y la cinética de la oxidación de la pirita ha sido el foco de atención de muchas investigaciones debido a la importancia medioambiental y económica de este proceso (Evangelous y Zhang, 1995; Evangelous, 1998; Preint y Mull, 1998; Holmes y Crundwell, 2000; Rimstidt y Vaughan, 2003).

La oxidación de la pirita ocurre cuando el mineral está expuesto al agua o humedad atmosférica y al oxígeno u otro agente oxidante. En este proceso están involucradas reacciones químicas, microbiológicas y electroquímicas que pueden seguir mecanismos diferentes en función de la interacción del mineral con el oxígeno disuelto, con el hierro férrico así como la presencia de minerales catalizadores como por ejemplo el MnO_2 (Blowes et al., 2004).

4.1. ESTEQUIOMETRÍA DE LAS REACCIONES

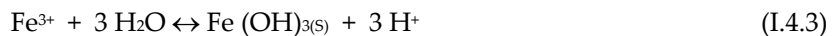
La oxidación de la pirita por oxígeno atmosférico produce un mol de hierro ferroso, dos moles de hidrogeniones y dos moles de sulfatos por cada mol de pirita oxidada (ecuación I.4.1) (Singer y Stumm, 1970).



La liberación del hierro ferroso, los sulfatos y los protones provocan un incremento de la concentración de sólidos disueltos totales así como un descenso del pH. Si hay suficiente oxígeno en el medio el Fe(II) disuelto puede ser oxidado a Fe(III), consumiendo acidez en el proceso (ecuación I.4.2).



En medios con valores de pH entre 2.3 y 3.6 (Bigham et al., 1996a) el ión férrico se hidroliza y precipita como hidróxido férrico (ecuación I.4.3), con lo que el pH desciende aún más debido a la generación de protones.



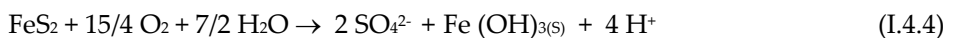
Este hidróxido es el precursor de una serie de minerales típicos de la oxidación de menas sulfuradas. El mineral más común de este grupo es la goethita ($\text{FeO}(\text{OH})$). En realidad en medios ácidos ricos en sulfatos se producen otras reacciones asociadas a la hidrólisis del ión férrico que dan lugar, por ejemplo, a la formación de sulfatos de hierro hidratado (oxihidroxisulfatos), como la schwertmannita, jarosita, etc. Estos minerales son fácilmente reconocibles por su color que va desde el ocre amarillento al rojo intenso, que forman el

recubrimiento típico de los cauces por los que circulan aguas ácidas y que se denomina en la bibliografía anglosajona como *yellow boy* (Figura I.4.1).



Figura I.4.1. Recubrimiento típico por oxihidroxisulfatos de los cauces por donde circulan aguas ácidas

Sumando las tres reacciones anteriores se obtiene la reacción global I.4.4 de la que resulta que por cada mol de pirita oxidada se liberan al medio 4 moles de protones. Por cada gramo de pirita se generan aproximadamente tres gramos de ácido sulfúrico, lo que da una idea del nivel de acidificación del agua que puede llegar a provocar este proceso.



Los sulfuros metálicos que intervienen en la generación de aguas ácidas presentan distinto grado de reactividad. Por ejemplo, la marcasita (FeS_2) es muy inestable y a partir de ella se generan aguas ácidas mucho más rápidamente que a partir de la pirita. Los sulfuros de otros metales comunes (plomo, cinc, cobre, etc.) son generalmente menos reactivos que los de hierro porque, como producto de su oxidación, forman minerales poco solubles y no reactivos, que encapsulan las partículas de sulfuro aislándolas del agua y del aire, e impidiendo con ello que continúe la reacción.

El tamaño y la forma de los granos de mineral también son factores importantes, en cuanto a que determina la superficie de mineral reactivo que queda expuesta a la acción del aire y del agua. Son mucho más reactivas las variedades de grano fino, pobremente cristalizadas, que las que contienen gruesos granos cristalinos, ya que presentan mucha mayor superficie por unidad de volumen.

Inicialmente la oxidación de la pirita está basada en la adsorción del O₂ y el H₂O por el Fe(II) de la superficie del mineral. Como resultado se forman en su superficie oxihidróxidos intermedios dependiendo del pH. En condiciones ácidas el mayor oxidante de la pirita es el Fe(III) según la ecuación (I.4.5) (Singer y Stumm, 1970) mientras que en condiciones cercanas a la neutralidad lo es el oxígeno. Luther (1987) explica mediante un modelo teórico de orbitales moleculares por qué la velocidad de oxidación por Fe(III) es más rápida que la velocidad por O₂ disuelto.

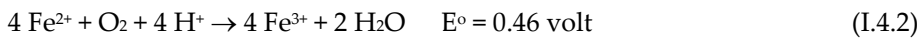
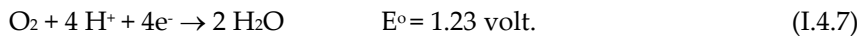
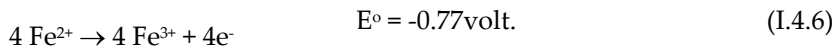
Por tanto, la formación de oxihidróxidos en la superficie del mineral procedente de la oxidación de pirita por oxígeno, favorece que el sulfuro siga oxidándose, esta vez por Fe(III).



El Fe(II) procedente de la reacción I.4.5 puede ser re-oxidado por el oxígeno disuelto disponible, perpetuando el ciclo representado en las reacciones I.4.2, I.4.3 y I.4.5. Si el oxígeno se agota, la reacción I.4.5 puede proseguir porque la reacción I.4.3 está en equilibrio, de manera que en la solución puede resultar la especie Fe(II) como la predominante (Younger et al., 2002).

4.2. CINÉTICA DE LAS REACCIONES

La reacción determinante del proceso global de oxidación de la pirita está controlada por la ecuación I.4.2, la cual suministra una continuidad en la producción de Fe(III) para oxidar más pirita. La oxidación de Fe(II) por oxígeno es el resultado de la suma de las dos semireacciones I.4.6 y I.4.7:



El potencial global de la reacción es positivo, lo que indica que la oxidación del Fe(II) por oxígeno es termodinámicamente favorable.

La velocidad de reacción es una variable muy importante en relación al impacto ocasionado por las aguas ácidas. Si el proceso de oxidación/hidrólisis ocurre lentamente, el medio natural puede atenuar la acidez producida sin que se produzca una alteración significativa, pero la generación rápida de aguas ácidas puede tener graves consecuencias.

La velocidad de la reacción I.4.2 se muestra en la ecuación I.4.8, donde $K=8.0(\pm 2.5) \times 10^{13}$ L²/atm min mol² a 20 °C (Millero et al., 1987).

$$- d[\text{Fe}^{2+}]/dt = K [\text{Fe}^{2+}][\text{OH}^-]^2 P_{\text{O}_2} \quad (\text{I.4.8})$$

Transformando la ecuación anterior se obtiene la velocidad específica según la ecuación I.4.9:

$$- d[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{2+}]dt = K [\text{OH}^-]^2 P_{\text{O}_2} \quad (\text{I.4.9})$$

Considerando la presión parcial de oxígeno constante, teniendo en cuenta el producto iónico del agua ($K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$) y tomando logaritmos en ambos miembros de la ecuación anterior se llega a la ecuación I.4.10, donde $K' = K P_{\text{O}_2} K_w^2$:

$$\text{Log(velocidad)} = \text{log } K' + 2\text{pH} \quad (\text{I.4.10})$$

Si representamos log(velocidad) frente a pH según la ecuación I.4.10, debería obtenerse una línea recta con pendiente 2, pero experimentalmente se observa que esto solo ocurre a valores de $\text{pH} > 5$ tal y como muestra la figura I.4.5. Se comprueba que a bajos valores de pH la velocidad de oxidación del Fe(II) es independiente del pH .

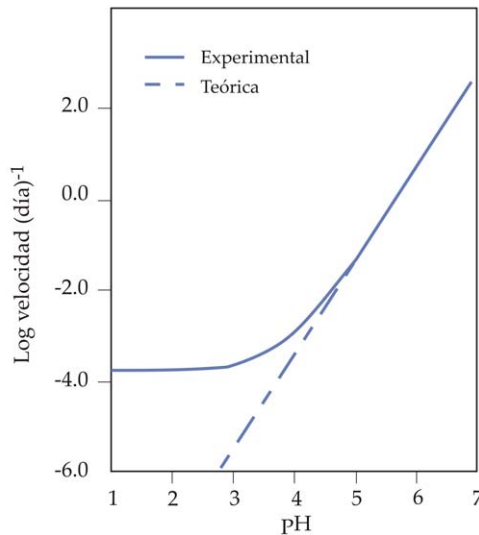


Figura I.4.5. Relación entre pH y velocidad específica de reacción de la oxidación de Fe^{2+} (Stumm y Morgan, 1996)

La curva experimental de la figura I.4.5 puede explicarse según la ecuación I.4.11 propuesta por (Millero, 1985) la cual es acorde con la ecuación I.4.8 ya que para $\text{pH} > 5$ los dos primeros términos del segundo miembro de la ecuación pueden ser descartados.

$$- d[\text{Fe}^{2+}]/dt = K_0 [\text{Fe}^{2+}] + K_1 [\text{Fe}(\text{OH})^+] + K_2 [\text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{aq})}] [\text{O}_2] \quad (\text{I.4.11})$$

A valores de $pH < 5$ la ecuación de velocidad se puede aproximar a la ecuación de primer orden I.4.12:

$$-d[Fe^{2+}]/dt = K'' [Fe^{2+}] P_{O_2} \quad (I.4.12)$$

La constante de velocidad $K'' = 10^{-25} \text{ (atm.min)}^{-1}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, lo que indica que la velocidad de oxidación del Fe^{2+} a $pH < 5$ es tan baja que el Fe^{2+} casi se puede considerar estable en disoluciones oxigenadas.

En resumen, a $pH > 5$ la velocidad de oxidación del $Fe(II)$ por el oxígeno depende fuertemente del pH del medio, mientras que a $pH < 5$ la oxidación de $Fe(II)$ es muy lenta y puede estar más fácilmente asociado con el O_2 si está formando especies hidrolizadas o formando complejos con grupos hidroxilos superficiales de Oxihidróxidos (Luther, 1990).

La tabla I.4.1 resume las distintas expresiones propuestas para las ecuaciones de velocidad de la oxidación del mineral por el oxígeno disuelto y por el $Fe(III)$.

Tabla I.4.1. Expresiones propuestas para la velocidad de oxidación de la pirita

Oxidación de la pirita por oxígeno disuelto	
$r = K [O_2]^{0.5}$	(a)
$r = K [O_2]^{0.81}$	(b)
$r = K [O_2]^{0.5} [H^+]^{-0.11}$	(c)
$r = K [O_2]^{0.5} [H^+]^{-0.18}$	(d)
Oxidación de la pirita por $Fe(III)$	
$r = K [Fe^{3+}]^{0.6}$	(e)
$r = K [Fe^{3+}]/\Sigma[Fe]$	(f)
$r = K [Fe^{3+}]/\Sigma[Fe] [H^+]^{0.44}$	(g)
$r = K [Fe^{3+}][Fe^{2+}]/\Sigma[Fe]$	(h)
$r = K [Fe^{3+}]^{0.58}/[H^+]^{0.5}$	(i)
$r = K [Fe^{3+}]^{0.3}/[Fe^{2+}]^{0.47} [H^+]^{0.32}$	(j)
$r = K[H^+]^{-0.5} (K_{Fe3+} [Fe^{3+}]/K_{Fe2+}[Fe^{2+}] K_{FeS_2} [H^+]^{-0.5})^{0.5}$	(k)

a:(Strömberg y Banwart, 1994); b y g:(Mathews y Robins, 1972); c y j:(Williamson y Rimstidt, 1994); d y k:(Holmes y Crundwell, 2000); e:(Rimstidt y Newcomb, 1993); f:(Garrels y Thompson, 1960); h:(Lowson, 1982); i:(Mckibben y Barnes, 1986)

4.3. MECANISMOS CATALIZADORES

Que la velocidad de oxidación del Fe^{2+} a pH bajos sea muy lenta no concuerda con lo que se observa en condiciones naturales en las que se produce muy rápidamente la oxidación de

Fe^{2+} a Fe^{3+} . Esto es debido a que en aguas muy ácidas, la oxidación del hierro ferroso puede verse incrementado desde 10^4 a 10^6 veces (Starkey, 1945; Singer y Stumm, 1970; Murr, 1980; Taylor et al., 1984) por bacterias acidofílicas tales como la *Thiobacillus ferrooxidans*, *Leptospirillum ferrooxidans*, etc., que actúan como catalizadores de la oxidación del ión ferroso (Leduc et al., 2002).

La *Thiobacillus ferrooxidans* posee una fisiología basada en la fijación de carbono a partir del CO_2 atmosférico, siendo por lo tanto estrictamente autótrofa, y más específicamente quimioautótrofa. Obtiene su energía oxidando hierro o azufre:



Otras bacterias del género *Thiobacillus*, como por ejemplo la *Acidithiobacillus thiooxidans*, son capaces de oxidar sulfuro, azufre elemental, tiosulfato y sulfito (Boon y Heijnen, 1998). La bacteria *Thiobacillus ferrooxidans* obtiene su energía en forma de adenosina trifosfato (ATP) a partir de la oxidación del ión ferroso a férrico consumiendo protones (Figura I.4.6), lo que favorece la precipitación del hidróxido férrico y la posterior generación de acidez. Este sistema de oxidación de $\text{Fe}(\text{II})$ está relacionado con la membrana celular. La enzima ferrooxidante clave es la Fe^{2+} -oxidasa que transporta electrones a un citocromo del periplasma (C552). Una proteína de cobre (rusticianina) sirve como aceptor inicial de electrones de la oxidación de $\text{Fe}(\text{II})$ (Yarzabal et al., 2003) siendo fácilmente reducida por éste.

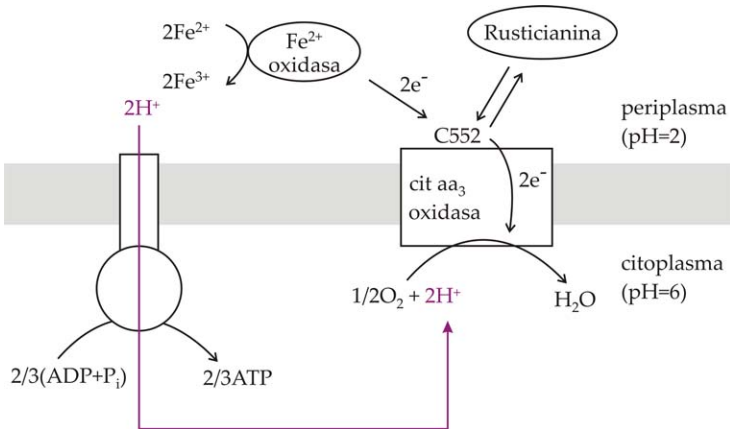


Figura I.4.6. Transporte electrónico y síntesis de ATP en *Thiobacillus ferrooxidans* (Alberts et al., 1992; Cavazza et al., 1996)

El óptimo de la actividad de estas bacterias se desarrolla en ambientes ácidos, mientras que la oxidación química es más rápida en ambientes neutros y alcalinos. Una vez desencadenado el proceso, como en las distintas reacciones que lo componen se producen protones que acidifican progresivamente el ambiente, la oxidación biológica se acelera

mientras que la química se ralentiza (Figura I.4.7). El pH y la temperatura son dos factores de control de la velocidad de reacción muy relacionados con la actividad bacteriana. En general el óptimo de reacción se produce a temperaturas medias y altas, entre 15 y 35°C (Blowes et al., 2004) y en un rango de pH de entre 2.5 y 3.5.

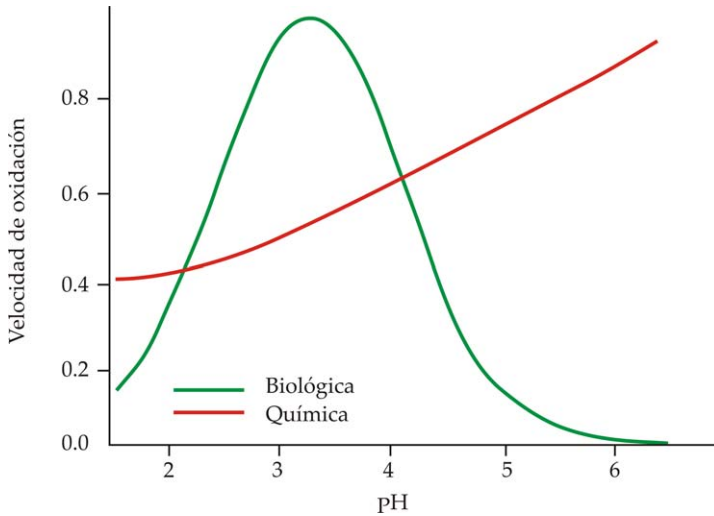


Figura I.4.7. Ritmo de oxidación de la pirita. Modificado de Singer y Stumm (1970).

El interés que genera la oxidación microbiológica de los sulfuros se recoge en numerosos estudios (Tributsch y Bennett, 1981; Boon y Heijnen, 2001; Fowler, 2001; Sand et al., 2001) que proponen dos posibles mecanismos para este proceso.

Algunos autores postulan el llamado mecanismo directo en el que la oxidación tiene lugar por la adsorción de la bacteria sobre el sulfuro metálico, solubilizando la superficie del mineral a través de una reacción enzimática. El mecanismo indirecto asume que la bacteria no actúa directamente sobre la superficie del mineral, pero cataliza la reacción cerca de éste, siendo los productos de esta catálisis los que actúan sobre la superficie del sulfuro.

En la oxidación de los sulfuros metálicos catalizada por bacterias se pueden diferenciar tres etapas de manera general:

1) Al iniciarse la reacción, el pH del agua es casi neutro, y las velocidades de oxidación química y bacteriana son comparables. Esta situación es característica de los materiales o residuos recién expuestos a la acción de la atmósfera. En ella, aunque la concentración de material reactivo sea muy alta, la oxidación se produce lentamente y la alcalinidad contenida en el agua y en los materiales que forman el sustrato es suficiente para neutralizar la acidez producida.

2) Una vez que la capacidad neutralizadora del ambiente ha sido superada, la acidez aumenta y el pH desciende, con lo que la oxidación química se ralentiza y se incrementa la velocidad de oxidación bacteriana de los sulfuros por acción del *Thiobacillus ferrooxidans* u otras bacterias.

3) Cuando el pH desciende por debajo de 3, aumenta la solubilidad del hierro y disminuye la precipitación del hidróxido férrico. En esta etapa el hierro ferroso es oxidado a férrico por acción de las bacterias, y éste actúa a su vez como oxidante de la pirita (Evangelous, 1998).

El diagrama de la Figura I.4.8 resume todos los pasos que tienen lugar en la producción de AMD. Una porción de pirita es oxidada por el O_2 para producir $Fe(II)$ que a su vez es oxidado a $Fe(III)$ catalizado por la bacteria. Este ión férrico puede precipitar como oxihidróxido o estar disponible en disolución para oxidar más pirita.

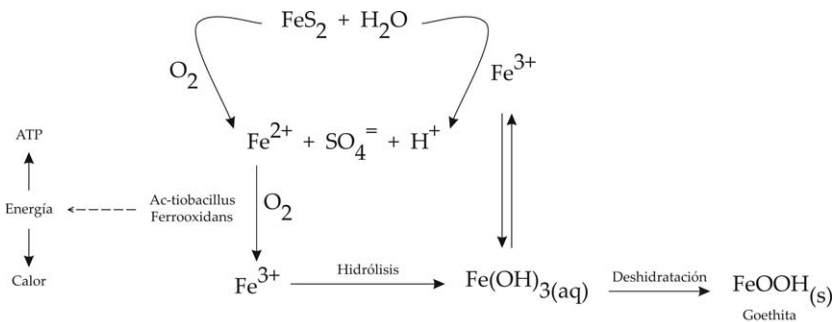


Figura I.4.8. Diagrama de la producción de AMD

4.4. MECANISMOS DE REACCIÓN ELECTROQUÍMICA DE LA OXIDACIÓN DE SULFUROS

El mecanismo de la oxidación de la pirita ha sido estudiado por varios autores (Buckley y Woods, 1987; Moses et al., 1987; Moses y Herman, 1991; Williamson y Rimstidt, 1994; Holmes y Crundwell, 2000; Rimstidt y Vaughan, 2003). Como se ha comentado, el Fe^{3+} es el mayor oxidante de la pirita en pH ácidos mientras que el O_2 es el oxidante más importante en medios básicos o neutros. No obstante mediante estudios sobre las propiedades magnéticas y la teoría de orbitales moleculares se ha demostrado que el Fe^{3+} puede ser un oxidante muy efectivo incluso a pH cercano a la neutralidad.

En la oxidación de la pirita están involucradas una serie compleja de reacciones elementales. Esto es así porque los minerales son semiconductores y las reacciones que se dan son electroquímicas. Esto significa que los electrones pueden moverse desde una parte del

mineral a otra de forma que las reacciones pueden ocurrir en sitios diferentes del mineral (Williamson y Rimstidt, 1994).

Rimstidt y Vaughan (2003) proponen que la oxidación de la pirita es un proceso electroquímico que consiste en tres pasos que deben ocurrir simultáneamente. Tal y como muestra la figura I.4.9, en un primer paso una reacción catódica (reducción) transfiere electrones de la superficie de la pirita a las especies acuosas oxidantes más comunes en la naturaleza (O_2 o Fe^{3+}). En el segundo paso se produce el transporte de carga desde el sitio donde se produce una reacción anódica (oxidación) para reemplazar el electrón perdido en el sitio catódico. En el tercer paso se produce una reacción anódica, donde un átomo de oxígeno de una molécula de agua actúa recíprocamente con un átomo de azufre para crear una especie sulfoxi. Este proceso libera un electrón en el sólido y dos hidrogeniones a la solución.

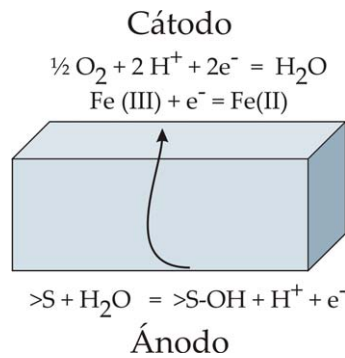
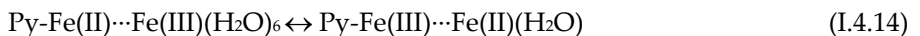


Figura I.4.9. Pasos en el proceso de oxidación de la pirita (Rimstidt y Vaughan, 2003).

Cuando el oxígeno se encuentra coordinado con el agua hay una oxidación más agresiva en la superficie del mineral. Asimismo, para la pirita, el complejo activado que se forma está involucrado en el traslado de un electrón desde el Fe^{2+} de la superficie a un Fe^{3+} hidratado procedente de la disolución, y que se encuentra adsorbido a este $Fe(II)$ en la superficie de la pirita. Se libera entonces el Fe^{2+} a la solución y un electrón procedente del sitio anódico (oxidación de sulfuro a sulfato) reduce el $Fe(III)$ de la superficie pirítica a $Fe(II)$ de nuevo (ecuación I.4.14).



La reducción del oxígeno en el sitio catódico implica una serie de transferencias electrónicas (Lowson, 1982) recogidas en la figura I.4.10: un átomo de Fe^{2+} de la superficie de la pirita transfiere un electrón a una molécula de oxígeno a la que tiene adsorbida. Entonces un protón reacciona con la especie O_2^- para producir la especie HO_2 al mismo tiempo que un electrón viaja desde el sitio anódico para reducir el Fe^{3+} a Fe^{2+} .

Un segundo electrón es transferido al oxígeno del HO₂ formando la especie HO₂⁻, la cual reacciona con un nuevo hidrogenión dando peróxido de hidrógeno y el consecuente movimiento de carga desde el sitio anódico para volver a reducir el ión férrico. Este último transfiere de nuevo un tercer electrón al oxígeno del H₂O₂ convirtiendo uno de los átomos de oxígeno en un ión hidróxido que se libera a la solución, de forma que queda un radical hidroxilo (•OH) adsorbido al Fe³⁺ de la superficie de la pirita. Paralelamente otro electrón procedente del sitio anódico reduce al férrico hasta ferroso. Un cuarto electrón es transferido desde el Fe²⁺ para convertir el radical hidroxilo a OH⁻ que es liberado a la disolución al mismo tiempo que una nueva carga desde el sitio anódico reduce al Fe³⁺ hasta Fe²⁺. Finalmente se está en el mismo sitio que al principio del proceso pero se han transferido cuatro electrones.

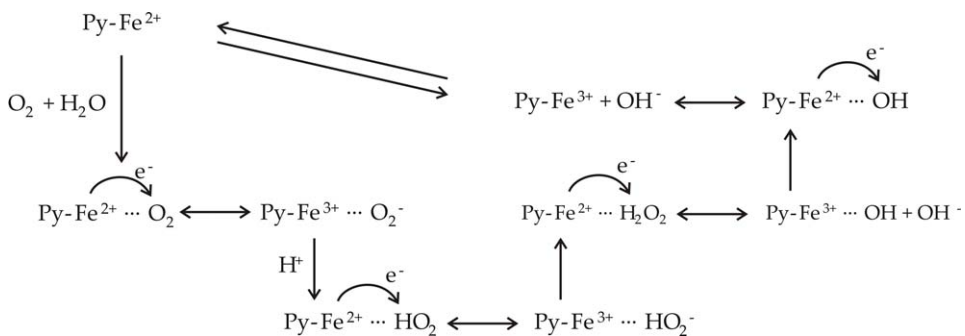


Figura I.4.10. Reducción del oxígeno en el sitio catódico

El transporte de carga desde el sitio anódico al catódico de la pirita es muy importante en el proceso de oxidación ya que este fenómeno es el precursor para que se de la reacción catódica y el paso determinante para que se de la oxidación de la pirita.

En el sitio anódico es donde se produce la oxidación del azufre pirítico hasta sulfato transfiriendo siete u ocho electrones dependiendo de que se hable del azufre sulfuroso con estado de oxidación -1 o -2 respectivamente. En esta transferencia de electrones se ven involucrados diferentes compuestos acuosos de azufre y ello ocurre en varios pasos. El movimiento de cargas desde el sitio anódico al catódico provoca que uno de los átomos de azufre del grupo S-S de la superficie de la pirita se vuelva más electropositivo, facilitando así la pérdida de un electrón de su orbital más externo (ecuación I.4.15, tabla I.4.2). La parte negativa del dipolo que forma una molécula de agua se une al azufre electropositivo mediante un ataque nucleofílico, produciéndose la especie Py-S-S-OH y liberándose un H^+ a la disolución (ecuación I.4.16). El próximo electrón que se mueve hasta el sitio catódico libera un segundo H^+ a la disolución obteniéndose la especie Py-S-S-O (ecuación I.4.17). Se repite el ciclo dos veces pasando por Py-S-SO_2 y finalmente Py-S-SO_3 . El paso final del proceso depende del pH del medio de forma que para pH altos el terminal S-SO_3 está completamente ionizado resultando más fuerte el enlace S-S que el Fe-S y liberándose a la disolución en

forma de $S_2O_3^{2-}$. A pH bajos los grupos terminales $-S-SO_3^-$ retienen un protón, formándose $S-SO_3H$, lo que hace favorecer la transferencia de carga en el enlace S-S haciendo más electropositivo el azufre terminal. Esto origina otro ataque nucleófilo de una molécula de agua produciendo SO_4^{2-} que se libera a la disolución (ecuación I.4.27). En la tabla I.4.2 se recogen las ecuaciones propuestas para el mecanismo de oxidación del sulfuro metálico hasta sulfato. Esta sucesión de reacciones consumen cuatro moléculas de agua y produce ocho hidrogeniones por cada azufre que se oxida así como ocho electrones transferidos para pasar el sulfuro hasta sulfato.

Tabla I.4.2. Sucesión de reacciones que explican el mecanismo de oxidación del sulfuro hasta sulfato

$Py-S-S \leftrightarrow Py-S-S^+ + e^-$	(I.4.15)
$Py-S-S^+ + H_2O \rightarrow Py-S-S-OH + H^+$	(I.4.16)
$Py-S-S-OH \rightarrow Py-S-SO + e^- + H^+$	(I.4.17)
$Py-S-SO \leftrightarrow Py-S-SO^+ + e^-$	(I.4.18)
$Py-S-SO^+ + H_2O \rightarrow Py-S-SO-OH + H^+$	(I.4.19)
$Py-S-SO-OH \rightarrow Py-S-SO_2 + H^+ + e^-$	(I.4.20)
$Py-S-SO_2 \leftrightarrow Py-S-SO_2^+ + e^-$	(I.4.21)
$Py-S-SO_2^+ + H_2O \rightarrow Py-S-SO_2-OH + H^+$	(I.4.22)
$Py-S-SO_2-OH \rightarrow Py-S-SO_3 + H^+ + e^-$	(I.4.23)
$Py-S-SO_3 \leftrightarrow Py-S-SO_3^+ + e^-$	(I.4.24)
$Py-S-SO_3^+ + H_2O (pH \downarrow) \rightarrow Py-S-SO_3-OH + H^+$	(I.4.25)
$Py-S-SO_3-OH \rightarrow Py-S-SO_4 + H^+ + e^-$	(I.4.26)
$Py-S-SO_4 \leftrightarrow Py-S + SO_4^{2-}$	(I.4.27)

5. ESPECIES DE ARSÉNICO EN LOS MEDIOS HÍDRICOS

La especiación es un término que se emplea en el campo de la Química y se define como la presencia de un elemento en formas separadas e identificables, tanto en forma química, como física o estado morfológico (Nierboer y Thomansen, 1995).

Este concepto abarca la determinación de diversas formas químicas de un elemento, las respuestas específicas de los sistemas vivos a dichas especies, la participación de los elementos en la asimilación de nutrientes por vía intracelular o extracelular y el papel biológico de los mismos. La especiación se convierte así en un instrumento que permite profundizar en el papel multifacético de los elementos, y poder explicar las propiedades, singularidades, y posibilidades en cuanto a sus usos, tecnología e industrias, acciones beneficiosas o letales, posibilidades clínicas o médicas, etc.

Corresponde a los estudios de especiación determinar cuales son las formas químicas en las que se encuentran los elementos. Fundamentalmente las especies químicas más estudiadas

son compuestos organometálicos de origen antropogénico y sus compuestos de degradación (Gómez-Ariza et al., 2001).

5.1. ABUNDANCIA Y TOXICIDAD

El arsénico es conocido desde tiempos antiguos. Es indudable su papel desempeñado en la metalurgia durante el comienzo de la Edad del Bronce, ya que este elemento suele estar asociado a los minerales de cobre. Desde entonces debieron observarse sus propiedades tóxicas, ya que en el proceso de calcinación de estos minerales para la obtención de cobre, se desprenden vapores de óxido arsenioso (As_2O_3), de olor característico, que afectaban tanto a la salud de estos artesanos metalúrgicos (atrofia muscular en extremidades) como a su esperanza de vida (Polmer, 1998).

El arsénico es un metaloide del Grupo 15 de la tabla periódica, con una configuración electrónica $[\text{Ar}] 3d^{10} s^2p^3$. El arsénico puede existir en cuatro estados de oxidación: -3, 0, +3 y +5, siendo el estado +5 el más habitual en ambientes oxigenados. Presenta una semejanza química con el fósforo, al que sigue dentro del mismo Grupo 15, aunque es más reactivo. Esto le permite formar uniones con diversos metales y enlaces covalentes con el carbono, hidrógeno, oxígeno y azufre, lo que contribuye de forma notable a su conocida toxicidad.

Existen numerosos compuestos de arsénico, tanto de origen natural como antropogénico. El arsénico natural se encuentra tanto en especies de carácter inorgánico como orgánico. Las especies inorgánicas, se encuentran mayoritariamente presentes tanto en suelos, como en sedimentos y aguas, mientras que las especies orgánicas están relacionadas con la biota, ya que son el resultado del metabolismo de los seres vivos.

El arsénico es el compuesto número 20 en abundancia de la corteza terrestre, con una concentración media entre 2-3 mg/kg. Sin embargo, su concentración es muy variable, siendo en general mayor en rocas sedimentarias que en las ígneas. Se estima que más del 99% de todo el arsénico del medio ambiente está asociado a minerales y rocas. El resto se reparte por el medio acuático y la atmósfera (Cullen y Reimer, 1989).

La presencia de arsénico en los suelos está unida principalmente a la proximidad de yacimientos minerales, ya que son numerosos los minerales que contienen arsénico, siendo la arsenopirita (FeAsS) el más abundante. También está presente en la arsenolita (As_2O_3), olivinita ($\text{Cu}_2\text{OHAsO}_4$), cobaltita (CoAsS) y proustita (Ag_3AsS_3). Debido a ello, la mayor parte del arsénico antropogénico se origina en actividades de minería extractiva. Además, la erosión de las rocas y minerales que contienen arsénico es la principal fuente natural, liberándose el arsénico principalmente en forma de arsenito, arsenato o trióxido de arsénico. El arsénico suele estar presente en suelos a concentraciones de 2 - 5 mg/kg, aunque puede ser superior a 100 mg/kg en zonas con gran influencia de aporte mineralógico. Las especies que predominan son las inorgánicas (arsenito y arsenato) (Cullen y Reimer, 1989), aunque las formas metiladas monometil arsónico (MMA) y dimetil arsínico (DMA) también han sido descritas en algunos suelos (Francesconi y Kuehnelt, 2002).

El arsénico se halla en las aguas naturales como especie disuelta, la cual se presenta por lo común como oxi-aniones con arsénico en dos estados de oxidación, arsénico trivalente y arsénico pentavalente, y con menos frecuencia como As(0) y As(-III). Otros estados metaestables como As(-I), As(-II) y As(VI) pueden también ser encontrados. El As(V) aparece como H_3AsO_4 y sus correspondientes productos de disociación ($H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$ y AsO_4^{3-}). As(III) aparece como H_3AsO_3 y sus correspondientes productos de disociación ($H_2AsO_3^-$, $HAsO_3^{2-}$ y AsO_3^{3-}). El estado de oxidación del arsénico, y por tanto su movilidad, están controlados fundamentalmente por las condiciones rédox y el pH (Smedley y Kinniburgh, 2002).

La figura I.5.1 muestra el mapa geoquímico de la concentración de arsénico en los cursos fluviales de Europa. Según este estudio, las aguas de los arroyos de Europa contienen concentraciones de arsénico comprendidas entre <0.01 y $27.3 \mu\text{g/L}$, con valores medios de $0.63 \mu\text{g/L}$. Los valores más bajos de arsénico son encontrados en los arroyos de la parte norte y occidental de Suecia, y en el norte de Finlandia, Noruega y Escocia.

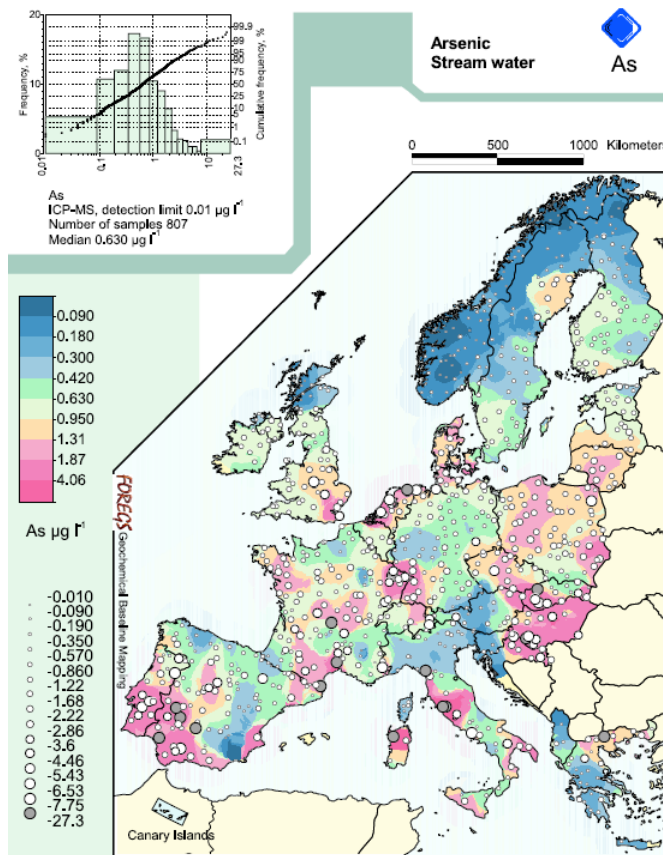


Figura I.5.1. Mapa geoquímico de la concentración de arsénico en los cursos fluviales de Europa (Salminen, 2005).

Por el contrario, las mayores concentraciones de As se encuentran en los sitios donde el agua está contaminada por la actividad minera o volcánica, como son los casos del sureste de Francia, suroeste de España, el centro y sureste de Italia, etc.

Aunque el arsénico se ha considerado siempre como un elemento tóxico, debe tenerse en cuenta que su toxicidad depende fuertemente del estado de oxidación y la estructura química del compuesto del que forma parte. Es por ello que en muchos casos la medida del contenido total de arsénico no es una medida directa de su potencial tóxico, sino que deben determinarse las especies individuales en la que se encuentre.

De manera general, las especie inorgánicas de arsénico son siempre más tóxicas que las orgánicas, como se deduce a partir de experiencias realizadas con ratas de laboratorio por vía oral (Hunter et al., 1998). Entre las inorgánicas, la más tóxica es la arsina (AsH_3), seguida del trióxido de arsénico (As_2O_3), el arsenito (As(III)) y el arsenato (As(V)). Las especies metiladas (MMA, DMA) disminuyen su toxicidad en un factor en torno a 1000 con respecto a las especies inorgánicas. A medida que la especie se va haciendo más compleja y de mayor carácter orgánico, su toxicidad sigue disminuyendo, como ocurre con el óxido de trimetil arsina (TMAO). Especies como la arsenobetaina (AsB) y la arsenocolina (AsC) no son tóxicas, como también parece ser el caso de los arsenoazúcares. Esta tendencia general sobre la disminución de la toxicidad del arsénico a medida que aumenta el grado de complejidad de la molécula tiene excepciones, como ocurre con algunas especies metiladas en las que el arsénico se encuentra en estado trivalente en lugar del habitual pentavalente, especies que han demostrado en experiencias con animales que puede ser más tóxica que el arsénico inorgánico (Aposhian et al., 2000).

La toxicidad de las especies metiladas y el As(III) se debe a que desnaturalizan las proteínas e inhiben las enzimas que contienen grupos tioles, como el glutatión, la cisteína y la piruvato deshidrogenada (Gebel, 2000), provocando en casos de intoxicación aguda la inhibición de la glucogénesis, eliminando los carbohidratos del organismo. La toxicidad del As(V) se debe a su similitud química con el fósforo, pudiendo incorporarse a los seres vivos e interferir en su metabolismo, causando una acción inhibitoria sobre la fosforilación oxidativa, ya que impide la transferencia del fosfato a la adenosina difosfato (ADP) para formar adenosina trifosfato (ATP), que constituye la fuente habitual de energía a nivel celular (Delnomdedieu et al., 1994).

En el caso de seres humanos, los órganos más afectados son aquellos relacionados con la absorción, acumulación y excreción, como el tracto gastrointestinal, el sistema circulatorio, hígado, riñón y piel. La exposición al arsénico está fuertemente relacionados con la aparición de cirrosis, angiosarcoma hepático, lesiones en la piel (hiperpigmentación, keratosis, descamación, pérdida de pelo), enfermedades vasculares periféricas (enfermedad del pie negro, *black foot disease*) y cáncer de piel en pecho y espalda (Mandal y Suzuki, 2002). El cuadro clínico no tiene por qué desarrollarse inmediatamente, sino que puede existir un periodo de latencia de años. Las especies inorgánicas de arsénico producen un efecto cancerígeno ya que inducen daños en el ADN (aberraciones cromosómicas, entrecruzamientos de proteínas y ADN) (Rassmunsem y Menzel, 1997). Estos efectos se

observan sobre todo en poblaciones expuestas continuamente a concentraciones elevadas de arsénico, como ocurre en aquellas regiones donde el agua de consumo humano contiene una elevada concentración de arsénico. Esta vía de entrada de arsénico en el metabolismo provoca frecuentes episodios de envenenamiento, como los descritos a lo largo del siglo XX (Mandal y Suzuki, 2002), incluyendo los últimos casos de grandes proporciones ocurridos en Bangaldesh, Bengala (India) y China (Chatterjee et al., 1995) en los años 90. En los últimos años también se han reconocido problemas en Camboya, Irán, la República Democrática Popular Lao, Myanmar, Nepal, Pakistán y Vietnam (Smedley y Kinniburgh, 2002; Agusa et al., 2006; Berg et al., 2007). Por ello, la Organización Mundial de la Salud ha reducido el nivel máximo permitido de arsénico en agua potable de 50 a 10 µg/L (WHO, 2001).

Los compuestos de arsénico pueden ser absorbidos fácilmente por el tracto gastrointestinal y transportados a la sangre. El grado de absorción depende de la solubilidad y probablemente de la naturaleza química de las especies, siendo metabolizados en el cuerpo. Mientras que el As(III) presenta un grado de absorción del 50% respecto a la dosis administrada, la AsB y AsC son absorbidas en más de un 95% (Vahter, 1999). Las especies absorbidas y sus metabolitos son excretados principalmente por la orina. Existen numerosos estudios sobre niveles de arsénico en EE.UU, Europa, Taiwan y Japón, en los que se relaciona los niveles de las especies detectadas en orina en poblaciones no expuestas (11–121 µg/L de As) y poblaciones con exposiciones a corto plazo a altas concentraciones de arsénico en el agua de consumo (56 – 700 µg/L de As) (Le, 2002).

El arsénico inorgánico es metabolizado en el cuerpo a especies metiladas. El As(V) es reducido a As(III), y posteriormente experimenta una adición oxidativa de grupos metilo. La reducción es inducida por enzimas como glutatión, cisteína y ditioreitol, actuando la S-adenosilmetionina como donante de grupos metilo (Figura I.5.2), siendo la especie predominante el DMA, aunque la ruta puede seguir hasta la formación de especies trimetiladas. Tanto el DMA como el MMA se detectan de manera habitual en la orina humana.

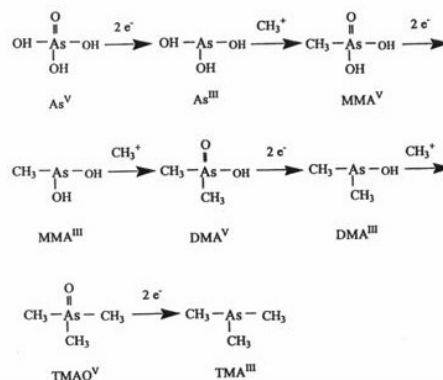


Figura I.5.2. Metabolismo del arsénico en seres humanos (Le, 2002).

La proporción de especies de arsénico que se encuentra suele ser 10-30% de arsénico inorgánico, 10-20% de MMA, y 55-80% de DMA, siempre que se trate de individuos que no ingieran grandes cantidades de productos de origen marino (Le, 2002). Esa proporción varía también con la edad, ya que la orina de niños parece contener mayor proporción de especies inorgánicas, hasta un 50% (Concha et al., 1998). Especies como la AsB son excretadas sin sufrir ninguna modificación, y su detección en la orina se debe a la ingesta de productos marinos que la contengan (peces, crustáceos). En el caso de ingesta de algas que contiene arsenoazúcares, estos son metabolizados hasta DMA, con lo que la proporción de esta especie aumenta significativamente (Le, 2002).

También se ha detectado arsénico en sangre, aunque a concentraciones muy bajas, del orden de 1 µg/L para DMA y 3.5 µg/L para AsB en pacientes con disfunción renal. En general, la concentración de arsénico total en la población sana está comprendida entre 0.2-2 µg/L. Si la población consume agua con alto contenido en arsénico, dicho rango se eleva a 8-22 µg/L (Le, 2002).

El arsénico se acumula en el organismo en el pelo y las uñas, a concentraciones de 0.02-0.2 µg/g y 0.02-0.5 µg/g, respectivamente en poblaciones sanas. De nuevo, en poblaciones expuestas a arsénico en el agua de consumo, los niveles se elevan hasta 3-10 µg/g (Das et al., 1995).

6. ANTECEDENTES Y OBJETIVOS

A pesar de que la contaminación por lixiviación de sulfuros en la Faja Pirítica ha sido una constante a lo largo de miles de años (Davis et al., 2000; Leblanc et al., 2000; Nieto et al., 2001; Moreno et al., 2003; Nocete et al., 2005a; 2005b), no ha sido hasta finales del siglo XX cuando, debido al deterioro de los recursos hídricos naturales y al aumento de la conciencia medioambiental, se han volcado las miradas hacia los sistemas acuáticos de esta zona.

A juzgar por las descripciones de un informe minero de la región elaborado en 1556 por D. Diego Delgado, comisionado de Felipe II (Salkield, 1987), probablemente este es, sin pretenderlo, el primer informe del impacto ambiental de la actividad minera en la FPI. Mucho más tarde, solo se tiene constancia de algunas citas que, someramente alude a algunos vertidos de lixiviados mineros sobre pequeños arroyos de la cuenca del Odiel (Pinedo Vara, 1963).

Las primeras referencias científicas sobre la contaminación por metales pesados en la FPI se centran fundamentalmente en el estuario de Huelva. Datan de los años 80 cuando se realizó un estudio de la contaminación por metales pesados en las aguas del estuario (Tomas et al., 1983) y algunos estudios de toxicología en bivalvos (Lopezartiguez et al., 1989). Por estas fechas algunos trabajos evidenciaron una contaminación por metales pesados en el mediterráneo procedente del atlántico sin que relacionaran a la FPI con este hecho (Van Geen et al., 1988; Van Geen y Boyle, 1990; Van Geen et al., 1991).

Fue en la década de los 90 cuando se incrementó el número de estudios, sobre todo en los sedimentos de la Ría de Huelva. Trabajos como los de Borrego (1992), Nelson y Lamothe (1993) Palanques et al. (1995) e Izquierdo et al. (1997) pusieron de manifiesto la elevada contaminación por metales pesados que afectaba, no solo al estuario de Huelva, sino incluso al Golfo de Cádiz. Por otro lado, se comprobó que la mayor parte de los metales anteriormente analizados en el mediterráneo procedían de la FPI (Van Geen et al., 1997; Van Geen et al., 1999).

El *boom* de los estudios de la contaminación minera en la ría de Huelva y Golfo de Cádiz originada por la carga contaminante de los ríos Tinto y Odiel, surge en 1999 (Achterberg et al., 1999; Elbaz-Poulichet y Dupuy, 1999; Elbaz-Poulichet et al., 1999; Grande et al., 1999) posiblemente motivado por el desastre ecológico de Aznalcóllar acontecido en abril de 1998.

Desde entonces y hasta nuestros días, el estuario de Huelva y la costa atlántica han sido objeto de multitud de estudios tanto geoquímicos e hidroquímicos (Blasco et al., 2000; Cerón et al., 2000; Elbaz-Poulichet et al., 2000; Cossa et al., 2001; Elbaz-Poulichet et al., 2001a; Elbaz-Poulichet et al., 2001b; Borrego et al., 2002; Braungardt et al., 2003; Grande et al., 2003; López-González et al., 2006a; López-González et al., 2006b) como toxicológicos (Riba et al., 2003; Riba et al., 2004a; Riba et al., 2004b; Riba et al., 2005a; Riba et al., 2005b; Martín-Díaz et al., 2006; Nieto et al., 2007).

Con referencia a la contaminación hídrica de origen minero en la FPI, los estudios son menos abundantes. La mayoría de ellos se centran en el estudio de la diversidad bioquímica del río Tinto y la relación con las posibles formas de vida en Marte (Fernández-Remolar et al., 2004; Parro et al., 2004; Fernández-Remolar et al., 2005; Souza-Egipsy et al., 2006).

Otros trabajos están basados más en estudios mineralógicos (Hudson-Edwards et al., 1999; Buckby et al., 2003; Casiot et al., 2005b; Lottermoser, 2005; Sánchez-España et al., 2005a; Acero et al., 2006; Romero et al., 2006; Sánchez-España et al., 2006a), y sedimentológicos (Sainz et al., 2000; Usero-García et al., 2000; Santos Bermejo et al., 2003) relacionados con los medios afectados por drenajes ácidos.

Los ríos Tinto y Odiel habían sido clasificados como ríos industriales (MOPU, 1987). En 1993 la entonces Agencia de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía decidió actuar en la corrección de estos ríos por la influencia que tenían sobre la Ría de Huelva. Gracias a la financiación conjunta de la Comunidad Europea a través del FEDER y de la Junta de Andalucía (AMA, 1993), las medidas fueron finalmente abordadas. Éstas consistieron a grandes rasgos, en la retirada y sellado de los residuos mineros, taponamiento de socavones, canales perimetrales, trampas de calizas, etc. Algunas medidas de tratamiento se mostraron efectivas desde sus inicios, pero otras técnicas como las trampas de caliza, fueron ineficaces (López-Fernández et al., 2003). En Sainz et al. (2003a y 2005) se analizan los resultados de estas labores de corrección.

Desde 1987 hasta 2001, la Agencia de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía diseñó un conjunto de campañas analíticas en algunos puntos del río Odiel y que junto con los controles realizados por la Confederación Hidrográfica del Guadiana, han aportado un volumen de datos

que han sido utilizados por diversos investigadores para sus estudios tanto de calidad de aguas de la cuenca (Sainz, 1999) como de aportes contaminantes a la ría de Huelva (Sainz et al., 2004).

Estudios de los vertidos de algunas instalaciones mineras han dado lugar a trabajos tales como los de Sainz et al. (2002) y Sainz et al. (2003b), e incluso trabajos en los que se tiene en cuenta la contaminación de aguas subterráneas (Pauwels et al., 2002).

A partir del año 2002 se está llevando a cabo un exhaustivo estudio sobre la calidad de las aguas de la cuenca del Odiel gracias a los proyectos: “Evaluación del aporte de contaminantes a la ría de Huelva” y “Caracterización de la contaminación minera, tratamiento de efluentes ácidos de mina, modelización hidrológica de la cuenca del río Odiel y estudio de aportes a la ría de Huelva”. Estos trabajos están proporcionando una ingente cantidad de datos, parte de los cuales han sido utilizados para la realización de esta tesis doctoral. El planteamiento del trabajo que iba a ser realizado puso de manifiesto una serie de implicaciones que debían tenerse en cuenta con objeto de una buena ejecución. En primer lugar debía estudiarse una metodología para los análisis químicos de las aguas que fuese acertada teniendo en cuenta la alta complejidad de las muestras, y que fuera apropiada con los equipos de análisis disponible. Para ello se realizaron una serie de estudios metodológicos de análisis químico, cuyos resultados fueron contrastados y aceptados en diversos medios (Ruiz et al., 2003a; 2003b; Tyler et al., 2004a; Tyler et al., 2004b). Además, también se han tenido en cuenta estudios sobre la estabilidad de los componentes químicos que iban a ser medidos (Sarmiento et al., 2005a; Oliveira et al., 2006; Sánchez-Rodas et al., 2006).

Paralelamente, otros organismos como el Instituto Geológico y Minero de España, han elaborado otros trabajos que se suman a la elevada información acumulada sobre la calidad de las aguas afectadas por drenajes ácidos de mina en la FPI (Sánchez-España et al., 2005a), y otros aspectos relacionados con la atenuación natural de la contaminación metálica (Sánchez-España et al., 2005b; 2006b y 2007).

Hasta no hace muchos años la principal fuente de riqueza de gran parte de la provincia de Huelva se debía casi exclusivamente a las explotaciones mineras. A partir de la entrada en crisis de este sector, la comarca ha sufrido la lacra del desempleo y la emigración. La productividad de la zona se ha visto obligada a trasladarse a la agricultura y la ganadería, para lo cual es necesario abundantes recursos hídricos y suelos de buena calidad. Los impactos de la minería son indiscutibles. Extensos territorios despojados de su cubierta vegetal y un sin fin de escombreras sin ningún tipo de restauración ambiental, expuestos a la acción de los agentes meteorológicos. El cierre paulatino de las minas ha originado una pequeña disminución en los niveles de contaminación. A pesar de ello, existen multitud de cursos fluviales que poseen una importante carga contaminante.

La contaminación por metales pesados que sufre la mayor parte de la cuenca del río Odiel constituye un serio problema debido a la alta toxicidad de los mismos. Uno de los elementos más tóxicos constituyentes de estas aguas es el arsénico, sobre todo las especies inorgánicas

de este metaloide, que son las formas químicas en la que mayoritariamente se encuentran en la cuenca del Odiel.

La necesidad de una urgente actuación de recuperación en la calidad de estas aguas y el elevado coste monetario que se presume implicará los futuros trabajos de remediación de la zona, obliga a una serie de actuaciones preliminares. Entre ellas, posiblemente la más importante es la de obtener la máxima información sobre la magnitud del problema a escala de cuenca.

Por tanto, los **objetivos generales de esta tesis doctoral** se pueden resumir en los siguientes:

1. Caracterizar y cuantificar los contaminantes que afectan a la red hidrológica de la cuenca del Odiel, tanto en los medios lénticos como lóticos.
2. Estudiar la composición de los arroyos naturales no afectados por la contaminación con objeto de disponer de unos valores regionales de fondo o *background* de calidad del agua.
3. Analizar las variaciones espaciales de las características hidroquímicas del agua y el comportamiento de los contaminantes desde las zonas mineras hasta la desembocadura del río Odiel en la Ría de Huelva.
4. Estudiar las variaciones estacionales que se producen en cuanto a la calidad de las aguas.
5. Conocer los posibles procesos de atenuación natural que se experimentan en los embalses de la cuenca afectados por drenajes ácidos de mina.
6. Estudiar las variaciones químicas temporales y estacionales de las especies de uno de los componentes más tóxicos y peligrosos que componen estas aguas: el arsénico.

CAPÍTULO II.

DESCRIPCIÓN DE LA CUENCA DEL RÍO ODIEL



Tabla del Reyno de Andalucía (Golfo de Cádiz)

1. Marco geográfico	33
2. Marco geológico	34
3. Marco climático	38
4. Hidrología	43
5. Edafología, vegetación y fauna	48

1. MARCO GEOGRÁFICO

La provincia de Huelva se incluye geográficamente en la llamada Andalucía Bética. Está situada en el extremo suroeste de España. Limita al norte con la provincia de Badajoz, al este con la de Sevilla y Cádiz, al sur con el océano Atlántico y al oeste con Portugal. Posee una superficie de 10085 km², lo que representa un 1.99% del territorio español y un 11.56% del andaluz.

Topográficamente se distinguen cuatro ámbitos geográficos bien definidos: la sierra de Huelva, el Andévalo (área de transición entre la Sierra y los llanos del sur de la provincia), el Condado y la Costa de Huelva. En su relieve contrastan al Norte las estribaciones de sierra Morena, como la sierra de Aracena y los picos de Aroche, de escasa altitud, con las tierras llanas del Sur, que configuran el extremo Oeste de la depresión Bética formada por depósitos terciarios aluviales, consecuencia del antiguo brazo de mar conformado por el Guadalquivir hasta tiempos recientes y en la que amplios valles y zonas llanas salpicadas por pequeños cerros conforman un paisaje que se extiende hasta la costa. El Tinto y Odiel desembocan por Huelva en el Atlántico, y el Guadiana, al Oeste, sirve de frontera con Portugal.

La provincia de Huelva es una de las que posee mayores riquezas naturales de toda España, con una gran diversidad de ecosistemas. Existe un importante número de espacios naturales protegidos (casi un 27% de la superficie provincial), desde el conocido Parque Nacional de Doñana y el Paraje Natural de las Marismas del Odiel, en el litoral, hasta las formaciones mediterráneas serranas del Parque Natural de la Sierra de Aracena y Picos de Aroche.

Los ríos Guadiana y Guadalquivir enmarcan en su curso final a la provincia, si bien las arterias principales son el Tinto y el Odiel, que en su confluencia en la ría onubense generan marismas, complementadas por la barra de arena de Punta Umbría.

El río Odiel nace en la Sierra de Aracena, concretamente en la Sierra de Marimateo, a 660 m de altitud. Discurre en dirección NE-SO hasta su confluencia con el río Oraque donde cambia su orientación a N-S. El carácter fluvial del Odiel se pierde en Gibraleón, a partir de donde se crea un complejo estuario formando las Marismas del Odiel declaradas Reserva de la Biosfera por la UNESCO. Estas marismas forman un espacio de 7.185 hectáreas, encontrándose en su interior las Reservas Naturales de las Marismas de El Burro, con 597 hectáreas, y la Isla de Enmedio, con 480 hectáreas, que destacan por el grado de conservación de sus ecosistemas.

Finalmente el Odiel desemboca junto con el río Tinto en el sector Noroccidental del Golfo de Cádiz. Su cuenca posee una superficie de 2333 km² y su curso principal una longitud de 140 km. En la figura II.1.1 se ha representado el perfil del curso principal del río Odiel indicando la posición de desembocadura de sus principales afluentes.

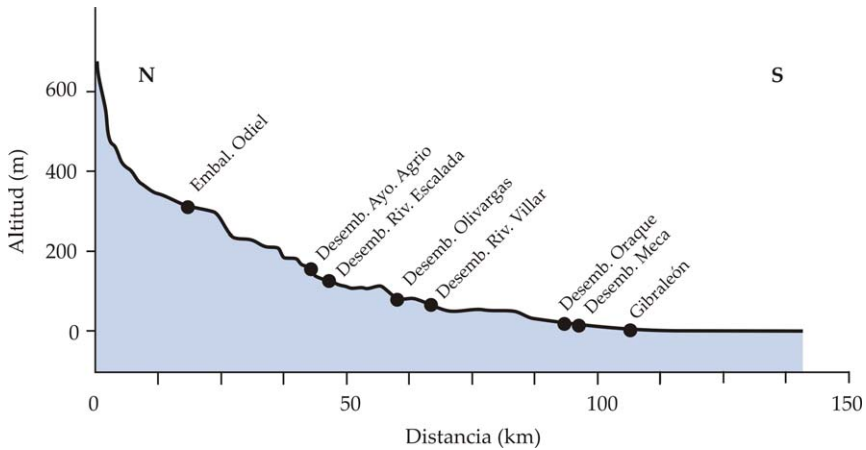


Figura II.1.1. Perfil longitudinal del curso principal del Río Odiel

2. MARCO GEOLÓGICO

Los materiales de la cuenca del drenaje del río Odiel se encuentran enclavados en el Macizo Varisco de la meseta Ibérica. Según las unidades geoestructurales propuestas por Julivert et al. (1974), estos materiales se encuentran ubicados fundamentalmente en la Zona Sudportuguesa (ZSP), aunque también comprenden, en su parte más septentrional, algunos sectores de la Zona de Ossa-Morena (ZOM). Entre ambas zonas se encuentra la unidad de Pulo do Lobo (Figura II.2.1), para la que no existe un consenso de su afiliación a una u otra zona, habiéndose incluso propuesto que constituiría una unidad independiente situada entre la Zona Sudportuguesa y la de Ossa-Morena (Quesada y Apalategui (1987). Siguiendo el criterio de la mayoría de los autores (Carvalho et al., 1976; Fonseca, 1997, entre otros), en esta memoria se ha incluido dentro de la ZSP.

2.1. ZONA DE OSSA-MORENA

Se caracteriza por su gran complejidad estructural y diversidad petrológica. Está limitada por importantes accidentes tectónicos resultantes de los últimos episodios deformacionales de la orogenia Varisca, y contiene materiales de edades comprendidas entre el Precámbrico y el Carbonífero, entre los cuales se encuentran emplazados numerosos cuerpos magmáticos (Figura II.2.1). La ZOM está compartimentada por una densa red de fracturas y zonas de cizalla, configurando bandas alargadas según la dirección de las estructuras varisca, en las que afloran materiales afectados por un metamorfismo de grado variable. Estos grandes

accidentes tectónicos se han utilizado para diferenciar los diferentes dominios que la compone, entre los que se encuentra la Banda Metamórfica de Aracena (Crespo-Blanc, 2004).

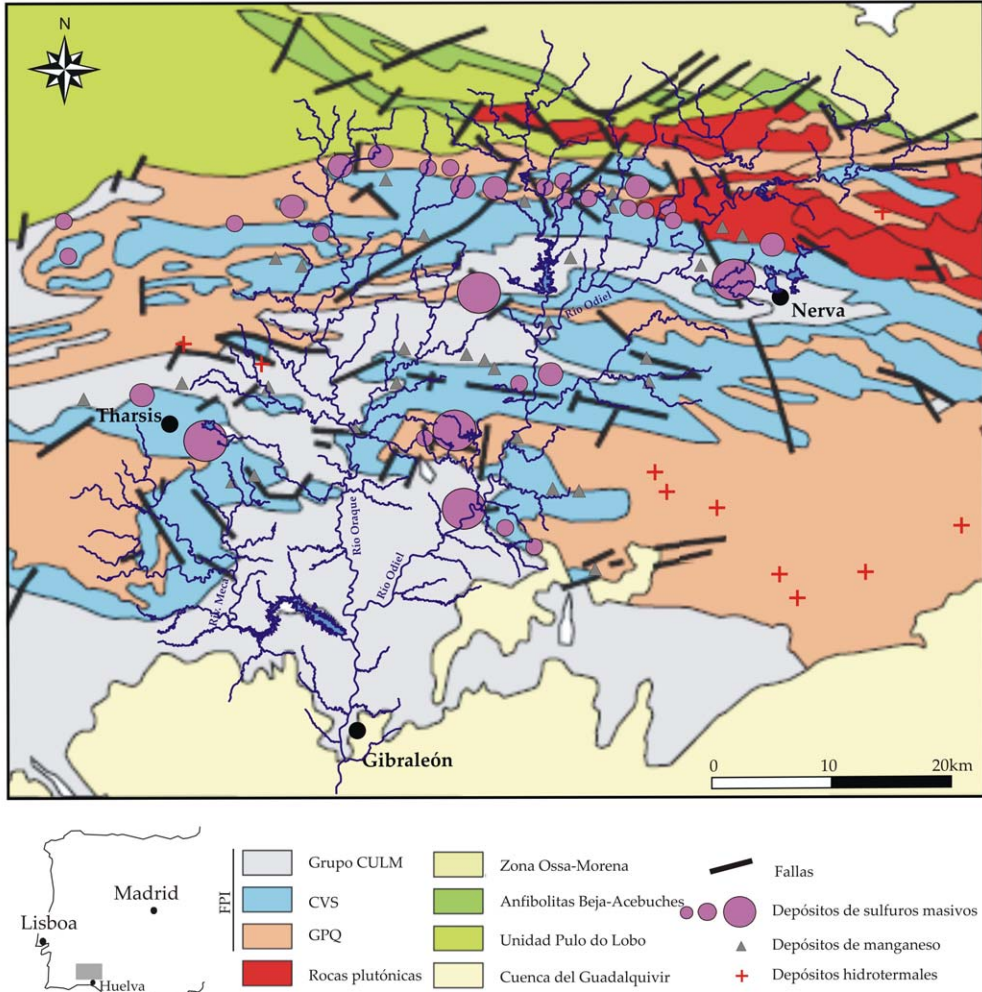


Figura II.2.1. Esquema geológico de la cuenca del Odiel. Modificado de Sáez et al. (1996)

Esta Banda Metamórfica de Aracena se extiende por el norte de la provincia de Huelva. Los materiales predominantes en la parte más meridional, con un mayor grado metamórfico, alcanzan las facies granulitas con migmatización asociada (Crespo-Blanc, 1992). La sucesión litoestratigráfica sintética de esta banda está constituida, de muro a techo, por a) gneises aluminicos y migmatitas con restitas de cuarcitas, b) mármoles y rocas calcosilicatadas, y c) leucogneises, granulitas básicas, anfibolitas, esquistos metapelíticos y niveles marmóreos.

La parte más septentrional, fundamentalmente en facies de esquistos verdes, posee una sucesión litoestratigráfica sintética que, de muro a techo, está constituida por a) una secuencia metapelítica oscura que incluye esquistos negros y escasas cuarcitas, b) mármoles dolomíticos y rocas calcosilicatadas, atribuidas al Cámbrico Inferior, y c) una alternancia de rocas metavolcánicas, principalmente metatobas de composición ácida e intermedia con escasas intercalaciones carbonatadas, y cuyo conjunto se atribuye a una secuencia vulcanosedimentaria bimodal del Cámbrico Inferior-Medio (Crespo-Blanc, 2004).

Desde un punto de vista metalogenético, en esta zona existen pequeñas mineralizaciones de plomo y plata estratoligadas a calizas marmóreas y depósitos volcanosedimentarios de cobre y zinc, algunos de los cuales están dentro de la cuenca de drenaje del río Odiel (ITGE, 1989).

También cabe destacar, por ser muy abundantes en la parte alta de la cuenca del Odiel, la presencia de rocas plutónicas de composición granítica *sensu lato*, que intruyen tanto en materiales de la ZOM como en los de la ZSP (Figura II.2.1).

2.2. ZONA SUDPORTUGUESA

Representa la zona externa meridional del Macizo Varisco. En Andalucía ocupa la parte central de la provincia de Huelva, prolongándose hasta la provincia de Sevilla. Esta zona está separada de la ZOM por dos unidades: el Grupo Pulo do Lobo y las Anfibolitas de Beja-Acebucho (Quesada et al., 1994).

En la ZSP se distinguen tres dominios con características litológicas, estructurales y paleogeográficas diferentes, que de norte a sur son: Dominio de Pulo do Lobo, Faja Pirítica Ibérica y Dominio SO Portugués (Moreno y González, 2004). La Faja Pirítica Ibérica (FPI) por tanto corresponde a la parte central de la ZSP, y está constituida por rocas ígneas y sedimentarias de edad Paleozoico Superior (Devónico Medio-Carbonífero Superior). Se presenta como una banda de aproximadamente 250 km de largo por 50 km de ancho que contiene gran cantidad de yacimientos de pirita y sulfuros polimetálicos (principalmente Cu, Pb y Zn). Está considerada como una de las principales reservas mundiales de sulfuros masivos polimetálicos (Franklin et al., 1981), presentando además numerosas mineralizaciones singenéticas de manganeso y filones hidrotermales de Cu, Pb, Zn, Sb, fluorita y barita (Sáez et al., 1996).

La cuenca devono-carbonífera de la Faja Pirítica Ibérica está formada por un almacén de pizarras con cantidades variables de materia orgánica, entre las que se intercalan rocas de diferente naturaleza, pudiendo así diferenciarse distintas unidades litoestratigráficas. La estratigrafía regional de la FPI (Figura II.2.1) está establecida con tres grandes unidades (Schermerhorn, 1971), que de muro a techo son: Grupo Pizarroso-Cuarcítico (PQ), Complejo Vulcano-Sedimentario (CVS) y Grupo Culm.

El Grupo Pizarroso-Cuarcítico (PQ) está formado por una secuencia de un espesor mínimo de 2000 m (Strauss, 1970). La edad es Devónico, llegando las secciones más recientes al

Fameniense Superior (Schermerhorn, 1971). La mayor parte de la columna estratigráfica del PQ está formada por pizarras oscuras con intercalaciones de niveles centimétricos de areniscas cuarzosas, que se hacen más abundantes y de mayor potencia hacia el techo (Sáez y Moreno, 1997).

El Complejo Vulcano-Sedimentario (CVS) es la unidad más interesante desde el punto de vista metalogénico y minero. La edad de este complejo es Carbonífero Inferior (Tournaisiense Inferior a Visense Superior). Está constituida por rocas ígneas y sedimentarias de muy diversas litologías y de potencia muy irregular, entre 50 y 750 m (Schermerhorn, 1971), llegando en algunas ocasiones a sobrepasar los 1000 m de potencia y en otras se acuña lateralmente hasta desaparecer.

Las rocas volcánicas de este complejo son esencialmente ácidas, de naturaleza tanto piroclástica como lávica. Las rocas básicas e intermedias son menos abundantes. Las rocas sedimentarias son fundamentalmente pizarras con contenidos variables en materia orgánica, junto con areniscas y conglomerados en menores proporciones.

El CVS presenta una alternancia de tres episodios como mínimo volcánico ácidos y dos básicos (Strauss et al, 1977). De forma simplificada, de muro a techo a cada episodio ácido le sigue un episodio básico, y una secuencia volcanosedimentaria con jaspes ferruginosos y/o manganesíferos.

Estratigráficamente, los yacimientos de sulfuros masivos y de manganeso se asocian a este complejo. Los sulfuros masivos se localizan generalmente a techo de los dos primeros episodios volcánicos ácidos, salvo algunas excepciones, y los principales yacimientos de manganeso a techo del segundo de ellos, asociados a formaciones de jaspe y a pizarras moradas.

El Grupo Culm está datado como Carbonífero; hacia el norte de la ZSP como Visense Medio y como Westfaliense Inferior hacia el suroeste de la misma (Oliveira, 1983). Se compone de pizarras, areniscas y conglomerados que muestran características de facies flysch y representan el relleno de una cuenca subsidente por sedimentación turbidítica, cuyas áreas fuente habrían sido tanto la propia FPI como las unidades del norte, incluida la zona de Ossa-Morena (Moreno, 1993).

2.3. YACIMIENTOS DE SULFUROS MASIVOS

Como se ha citado, la Faja Pirítica Ibérica se caracteriza por su gran productividad metalogénica, estando considerada como la provincia de sulfuros masivos polimetálicos con mayores reservas del mundo. Incluye más de 80 depósitos de sulfuros, junto con mineralizaciones de menor importancia estratiformes de Mn y mineralizaciones hidrotermales de tipo filoniano (Figura II.2.1).

La distribución de los yacimientos de sulfuros masivos en la FPI es muy irregular. En función de la distribución geográfica y de los episodios volcánicos pueden considerarse tres

sectores (Sáez et al., 1999). El sector sur comprende las mineralizaciones piríticas asociadas al primero de los episodios ácidos como son Masa Valverde, Sotiel, Tharsis, Torerera y Campanario-Cibeles. El sector intermedio lo componen depósitos como Riotinto y La Zarza, presentando yacimientos asociados al segundo episodio ácido, y en general con un enriquecimiento en Zn-Pb. La zona norte se caracteriza por depósitos asociados al segundo episodio volcánico ácido (ejemplos son Lomero Poyatos, La Joya, San Telmo, San Miguel) aunque también hay algunos asociados al primer episodio (ejemplo Cueva de la Mora).

Las diferentes proporciones entre los minerales mayoritarios dan lugar a tres tipos de mineralización: pirítica, cobriza y polimetálica. El cobre se concentra sobre todo en los stockworks y en la parte inferior y central de los sulfuros masivos, mientras que Zn y Pb tienden a hacerlo en las zonas periféricas (Almodóvar et al., 1998). Otros minerales como arsenopirita, estannita y sulfosales de Bi, Sb, Pb y As (Pinedo Vara, 1963) se asocian en proporciones muy inferiores a los sulfuros. Pirrotina, magnetita, hematites y pequeñas cantidades de minerales de Bi y Sn, se presentan también en pequeñas proporciones y presentan una distribución más local (Almodóvar et al., 1998).

Las menas masivas se presentan principalmente bajo los siguientes tipos texturales (Sáez et al., 1999): a) textura masiva sin organización interna, característica de los yacimientos piríticos y cobrizos en stockwork, b) depósitos formados por fragmentos en una matriz carbonatada, silícica o sulfurosa, c) texturas de tipo detrítico con estructuras sedimentarias, características de los yacimientos piríticos dentro de las pizarras, y d) textura bandeada con laminación horizontal y/o composicional, característica de las menas polimetálicas.

3. MARCO CLIMÁTICO

La provincia de Huelva presenta un clima mediterráneo subtropical, exceptuando dos zonas: el litoral atlántico, donde el clima es mediterráneo marítimo, y la Sierra de Aracena donde el clima predominante es mediterráneo continental templado.

Las temperaturas máximas y mínimas más bajas se registran en la parte más septentrional de la provincia (Figura II.3.1a). Según el Instituto Nacional de Meteorología, en el año 2002 se registraron medias mensuales de 22º C de temperatura máxima y 10.9º C de mínima en Almonaster la Real (ubicada en la Sierra de Aracena), frente a los 24.6º C de temperatura máxima y 12.3º C de mínima en Gibraleón (parte más meridional de la cuenca).

Con objeto de evaluar las diferencias climáticas en la cuenca del Odiel se han estudiado cuatro estaciones distribuidas geográficamente a lo largo de la provincia. La figura II.3.2 muestra las temperaturas máximas y mínimas diarias registradas en el periodo de enero de 2002 hasta diciembre de 2005 para la estación de Aroche situada en la parte más septentrional de la cuenca; La Puebla de Guzmán situada al oeste; la estación de El Campillo, situada al este; y la estación de Gibraleón, situada en la parte más meridional de la cuenca (Figura II.3.1).

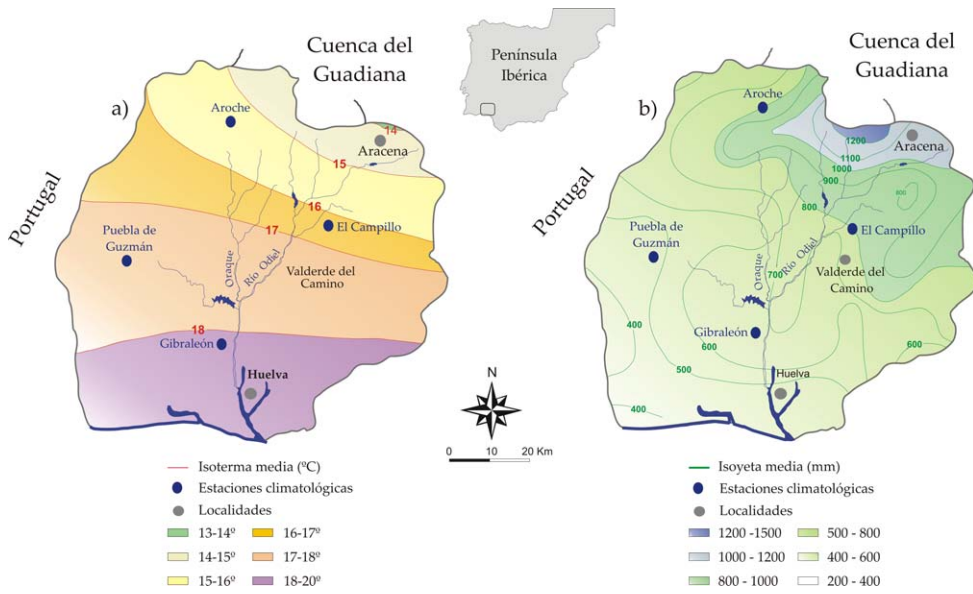


Figura II.3.1. Mapa climatológico (a) y pluviométrico (b) de la cuenca del Odiel. (Dirección General de Obras Públicas, 1994)

Las diferencias en cuanto a la temperatura no son significativas, siendo la misma para cualquier zona de la cuenca, excepto para la zona más septentrional (Aroche) donde las temperaturas mínimas son más bajas independientemente de la época del año. En Gibraleón, situado más al sur, la oscilación térmica es menor debido a la influencia de la brisa marítima.

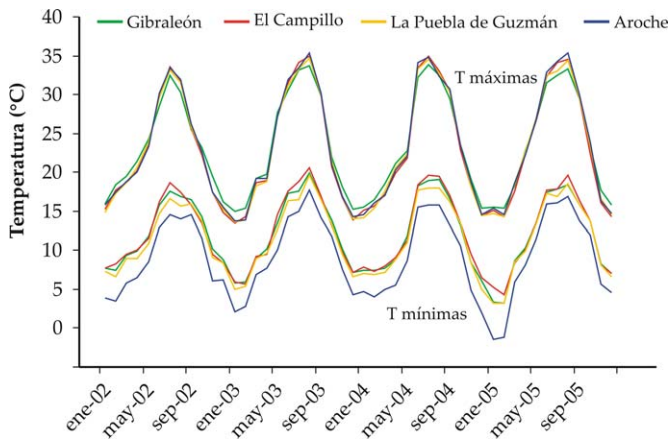


Figura II.3.2. Máximos y mínimos de temperatura registrados en el intervalo desde enero de 2002 a diciembre de 2005

Desde un punto de vista pluviométrico, tanto el régimen de humedad como la intensidad de las lluvias y la duración estacional del periodo seco, definen a la provincia con un clima mediterráneo seco. Las precipitaciones anuales registradas varían de 500 a 700 mm. Se exceptúa la zona de la Sierra de Aracena, definida como mediterráneo húmedo, en la que la precipitación anual alcanza de 800 a 1200 mm (Figura II.3.1b).

En Almonaster la Real las precipitaciones casi superan el doble a las recogidas en Gibraleón. Para el año 2002, la precipitación media recogida fue de 1259.5 mm en Almonaster la Real y de 640.9 mm para Gibraleón.

En la gráfica de la figura II.3.3 se ha representado la media de las precipitaciones y temperaturas mensuales registradas en las cuatro estaciones para el periodo 2002-2005. La distribución de las precipitaciones muestra un carácter claramente estacional, siendo más recuentes en los meses entre octubre a mayo y prácticamente inexistentes en los meses de mayor temperatura, como es típico en el clima mediterráneo. La irregularidad pluviométrica de la cuenca se pone de manifiesto en la figura II.3.4 donde se ha representado la precipitación diaria registrada en la estación de Gibraleón en el mes de febrero de 2004. Se observa como se puede alcanzar el valor total de la precipitación de un mes en pocos días.

El Índice Estandarizado de Sequía Pluviométrica (IESP) para las cuencas de los ríos Tinto y Odiel obtenido por la Conserjería de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía se incluye en la figura II.3.5. Este índice se elabora a partir de las precipitaciones medias registradas y se basa en la acumulación de las anomalías pluviométricas a lo largo de los sucesivos meses.

A partir de esta gráfica se observan los periodos de excedencia/sequía pluviométrica en la cuenca de los ríos Tinto y Odiel. La secuencia cíclica que muestran estos periodos disminuye en amplitud a partir de la década de los 70, registrándose grandes sequías a partir de entonces. La primera década de 2000 se inicia una secuencia seca, que se interrumpe en el año 2001. No obstante la secuencia seca iniciada en 2000 no es comparable ni en intensidad ni en duración con las sequías registradas en las décadas de los ochenta y los noventa.

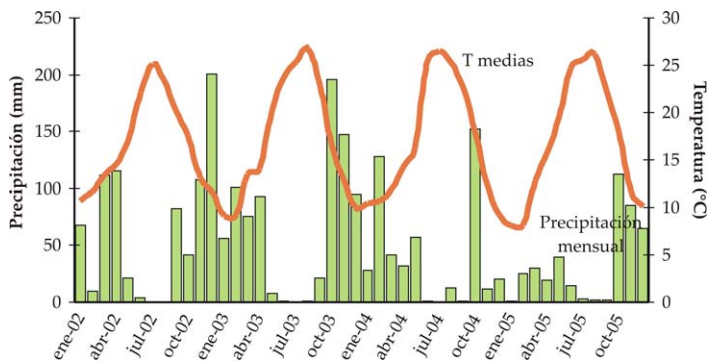


Figura II.3.3. Temperaturas y precipitaciones mensuales registradas en el intervalo desde enero de 2002 a diciembre de 2005.

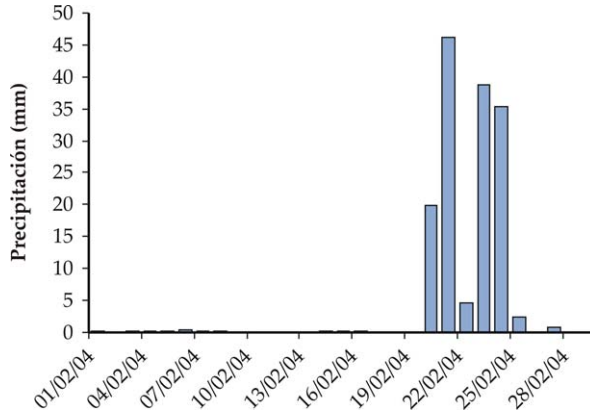


Figura II.3.4. Precipitación diaria registrada en la estación de Gibralfaro en el mes de febrero de 2004

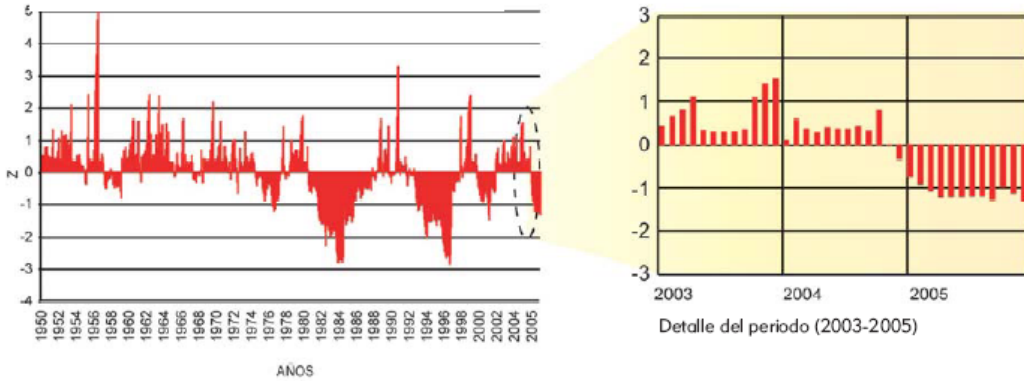


Figura II.3.5. Índice Estandarizado de Sequía Pluviométrica para las cuencas Odiel y Tinto en el periodo 1950-2005. (Medio Ambiente en Andalucía. Informe 2005. Junta de Andalucía, 2006).

La tabla II.3.1 muestra los datos mensuales para el cálculo del balance hídrico de la cuenca del Odiel. Los valores de temperatura y precipitación han sido obtenidos del promedio mensual (calculados para los años 2002 a 2005, ambos inclusive) en las cuatro estaciones meteorológicas seleccionadas (Almonaster la Real, El Campillo, Puebla de Guzmán y Aroche, Figura II.3.1). La ETP es la evapotranspiración que se produciría si la humedad del suelo y la cobertura vegetal estuviesen en condiciones óptimas. La ETR es la evapotranspiración que se produce realmente en las condiciones existentes en cada caso. La ETP se ha determinado según Thornthwaite mediante la temperatura media registrada en dichas estaciones meteorológicas y de las horas de sol tabuladas por Custodio y Llamas (1996). Los cálculos han sido realizados suponiendo una capacidad de campo de 75 mm. La evapotranspiración potencial media anual en la cuenca es de 874 mm.

Tabla II.3.1. Resumen del balance hídrico anual en la cuenca del Odiel

	sep	oct	nov	dic	ene	feb	mar	abr	may	jun	jul	ago	Total
T(°C)	22.0	17.5	12.6	10.3	9.62	9.97	12.9	14.7	18.3	24.0	25.7	25.4	
ETPsc. (mm)	96.5	64.5	36.2	25.3	22.5	23.9	37.7	47.3	69.7	113	127	125	
ETP (mm)	100	62.5	30.6	21.1	19.3	20.0	39.0	52.0	85.5	139	159	147	874
P (mm)	26.5	125	88.0	94.9	38.1	65.8	64.7	64.6	31.6	4.89	0.68	4.06	609
ETR (mm)	26.5	62.5	30.6	21.1	19.3	20.0	39.0	52.0	85.5	26.0	0.68	4.06	387
D (mm)	73.6	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	113	158	143	487
R (mm)	0.00	63.0	75.0	75.0	75.0	75.0	75.0	75.0	21.1	0.00	0.00	0.00	
E (mm)	0.00	0.00	45.4	73.8	18.8	45.8	25.7	12.6	0.00	0.00	0.00	0.00	222
IH (%)	0.00	0.00	148	350	97.6	229	66.0	24.2	0.00	0.00	0.00	0.00	25.4
IA (%)	73.5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	81.3	99.6	97.2	55.7
FH	-44.1	0.00	148	350	97.6	229	66.0	24.2	0.00	-48.8	-59.7	-58.3	-8.03

T: temperatura media mensual; i: índice de calor mensual; ETPsc: evapotranspiración potencial sin corregir; ETP: evapotranspiración corregida; P: precipitación media mensual; ETR: evapotranspiración real; R: reserva de agua; E: exceso de agua; D: Déficit de agua; IH: Índice de humedad; IA: índice de aridez; FH: factor de humedad

Con el fin de realizar una caracterización climatológica de la disponibilidad hídrica en el suelo, se ha determinado el factor de humedad de Thornthwaite (FH, ecuación II.3.1) como una combinación del índice de humedad (IH, ecuación II.3.2) y del índice de aridez (IA, ecuación II.3.3), donde E representa el exceso de agua, D el déficit de agua y ETP la evapotranspiración potencial.

$$FH = IH - 0.6 \cdot IA = (100 \cdot E - 60 \cdot D) / ETP \tag{II.3.1}$$

$$IH = (E/ETP) \cdot 100 \tag{II.3.2}$$

$$IA = (D/ETP) \cdot 100 \tag{II.3.3}$$

La clasificación climatológica dada por Thornthwaite y Hare (1955), según los rangos en los que se encuentra el factor de humedad, es la siguiente:

FH < -40	Árido
-40 < HF < -20	Semiárido
-20 < HF < 20	Seco
20 < HF < 60	Adecuado
60 < HF < 80	Ligeramente húmedo
80 < HF < 100	Moderadamente húmedo
100 < HF < 150	Muy húmedo
HF > 150	Superhúmedo

Según estos cálculos, la cuenca del Odiel se considera como árida los meses de junio, julio, agosto y septiembre; seca (octubre y mayo), adecuada (abril), ligeramente húmeda (marzo); moderadamente húmeda (enero), muy húmeda (noviembre) y superhúmeda (diciembre y febrero).

En la figura II.3.6 se ha representado el balance hídrico de la cuenca del Odiel a partir de los valores de la evapotranspiración potencial (ETP), la evapotranspiración real (ETR) y la

precipitación mensual media de las cuatro estaciones anteriores. La precipitación supera a la evapotranspiración potencial durante siete meses en el periodo comprendido entre octubre y abril. Por el contrario, la ETP supera a la precipitación en el periodo comprendido entre mayo y septiembre.

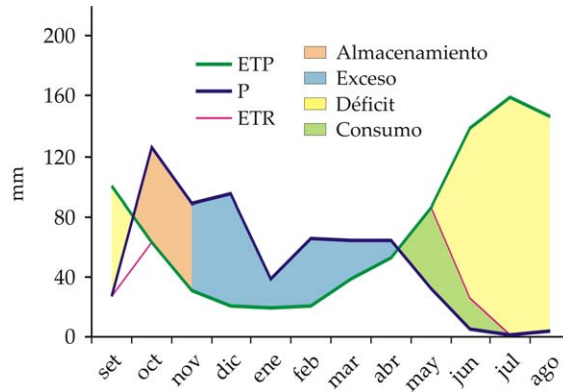


Figura II.3.6. Balance hídrico de la cuenca del Odiel (ETP: evapotranspiración potencial; ETR: evapotranspiración real; P: precipitación)

4. HIDROLOGÍA

Desde un punto de vista hidrográfico, la provincia de Huelva pertenece a las cuencas del Guadiana (al Oeste) y del Guadalquivir (al Este). Recientemente, la parte correspondiente a la cuenca del Guadiana (ríos Tinto, Odiel y Piedras y rívera del Chanza) ha sido transferida a la Junta de Andalucía, pasando a formar parte de la Cuenca Atlántica Andaluza. De entre los ríos que nacen y desembocan en la provincia de Huelva destaca el Odiel, por ser el más largo y el de mayor caudal (Figura II.4.1).

La red hidrográfica del río Odiel está compuesta por los afluentes Santa Eulalia, Escalada, Olivargas, Oraque y Meca por su margen derecho y Arroyo Agrio y Villar por el lado izquierdo como los más importantes (Figura II.4.1, Figura II.1.1), desarrollando una red de drenaje de aproximadamente 1000 km (Sainz et al., 2000).

En la cuenca del Odiel se pueden diferenciar tres subcuencas principales. La del río Oraque, la del río Meca y la del Odiel. Las dos primeras proporcionan el 50,1% del aporte total, mientras que la del Odiel aporta el 49,9% restante (Borrego, 1992).

El carácter fluvial del Odiel se pierde en Gibraleón, a partir de donde se crea un complejo estuario formando las Marismas del Odiel, declaradas en 1983 Reserva de la Biosfera dentro del Programa MAB de la Unesco. Posteriormente en 1984 fueron también declaradas Paraje

Natural de Interés Nacional por el Parlamento Andaluz (Echenagusia, 1999). Mas adelante el río Odiel se une al río Tinto, formando un estuario común conocido como la Ría de Huelva.

La aportación media del río Odiel en el periodo 1968-2004 es de unos 405 hm³/año, siendo muy variable debido a la irregularidad pluviométrica en la provincia. Este hecho se pone de manifiesto en la gráfica de la Figura II.4.2 donde se ha representado el caudal medio mensual durante el periodo de noviembre de 1968 a abril de 2004 en el río Odiel en la estación de aforos de Gibraleón.

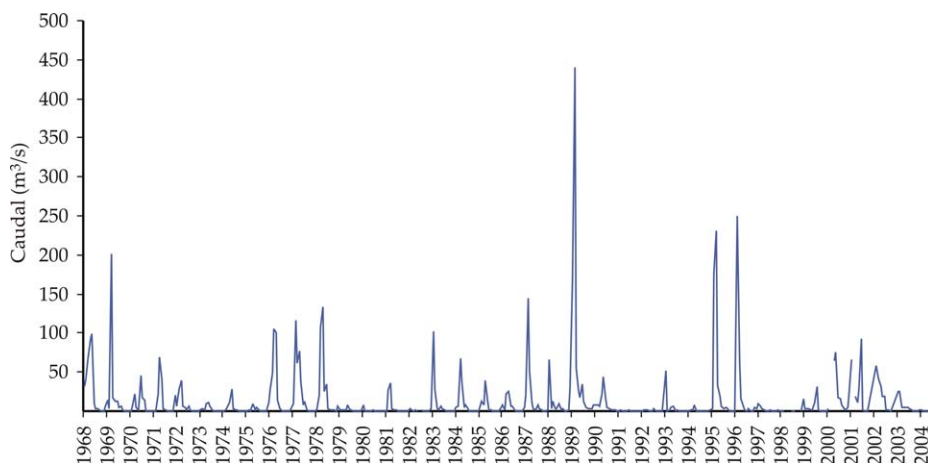


Figura II.4.2. Caudal medio mensual del río Odiel en Gibraleón desde 1968 hasta 2004.

Debido a la irregularidad de la descarga fluvial, Borrego (1992) clasificó los meses en función del aporte mensual del Odiel al estuario en cuatro tipos: húmedos, como aquellos cuya posibilidad de alcanzar los 33 hm³ es superior al 50% (diciembre, enero, febrero y marzo); secos, cuando esta posibilidad se encuentra entre el 25 y 50% (noviembre); muy secos, cuando la posibilidad se encuentra entre el 10 y 25% (abril, mayo y octubre) y extremadamente secos, cuando la posibilidad de alcanzar los 33 hm³ es siempre inferior al 10% (junio, julio, agosto y septiembre).

Los grandes embalses existentes en la cuenca son: el del Olivargas, del Odiel (también conocido como Odiel-Perejil), el embalse del Sancho y los embalses del Gossan y del Cobre. La capacidad de estos embalses es de 58 hm³ para el Sancho, 7 hm³ para el Odiel, 29 hm³ para el embalse del Olivargas y 30 y 22 hm³ para los embalses del Cobre y Gossan respectivamente. Además existen otros de menor entidad distribuidos por toda la cuenca (Tabla II.4.1).

En cuanto a la hidrogeología, la mayor parte de los materiales que afloran en el ámbito de estudio son fundamentalmente rocas ígneas y metamórficas, especialmente pizarras y cuarcitas. Estos materiales son poco permeables y no constituyen acuíferos de interés. En

estos casos únicamente la zona de alteración superficial, de varios metros de espesor, puede contener agua, con escasos recursos y reservas muy pequeñas.

Tabla II.4.1. Embalses en la cuenca del Odiel (Confederación Hidrográfica del Guadiana)

Nombre	Capacidad (hm ³)	Titular
Embalse del Agua	2.4	Riotinto Minera
Embalse de San Miguel	1.0	Riotinto Minera
Embalse del Calabazar	2.4	U. E. Riotinto
Embalse de Campofrío	4.3	Riotinto Minera
Embalse del Cobre	30	Riotinto Minera
Embalse de Los Asturianos	2.1	Asturiana Cinc
Embalse del Gossan	22	Riotinto Minera
Embalse Grande	1.3	Particular
Embalse de minas de Almagrera I	1.2	Minas de Almagrera
Embalse de minas de Almagrera II	1.4	Minas de Almagrera
Embalse del Odiel-Perejil	7.4	Riotinto Minera
Embalse del Puerto León	1.1	Tharsis
Embalse del Sancho	58.3	E. N. Celulosa
Embalse de Olivargas	28.5	Mina Almagrera

Los únicos acuíferos de entidad en la cuenca del río Odiel lo constituyen algunos afloramientos carbonatados de Sierra Morena, que poseen una permeabilidad por figuración y/o karstificación (Figura II.4.3). Los materiales que dan lugar a este acuífero corresponden a las formaciones calcáreas del Precámbrico y Cámbrico y constituyen las principales alineaciones montañosas de la provincia. Estas calizas tienen una permeabilidad variable en función de su karstificación y potencia.

En el sur de la provincia existen grandes acuíferos detríticos tales como Almonte-Marismas, Ayamonte-Huelva y Niebla-Gerena, aunque los más importantes en cuanto a extensión e interés hidrogeológico son los dos primeros (Figura II.4.3). Se tratan de formaciones detríticas de diferente espesor que obedecen a tipos de sedimentación fluvio-costera. Se depositaron durante la transgresión marina del Mioseno superior y en medios de transición fluvio-marina eólica en el Mio-Plio-Cuaternario.

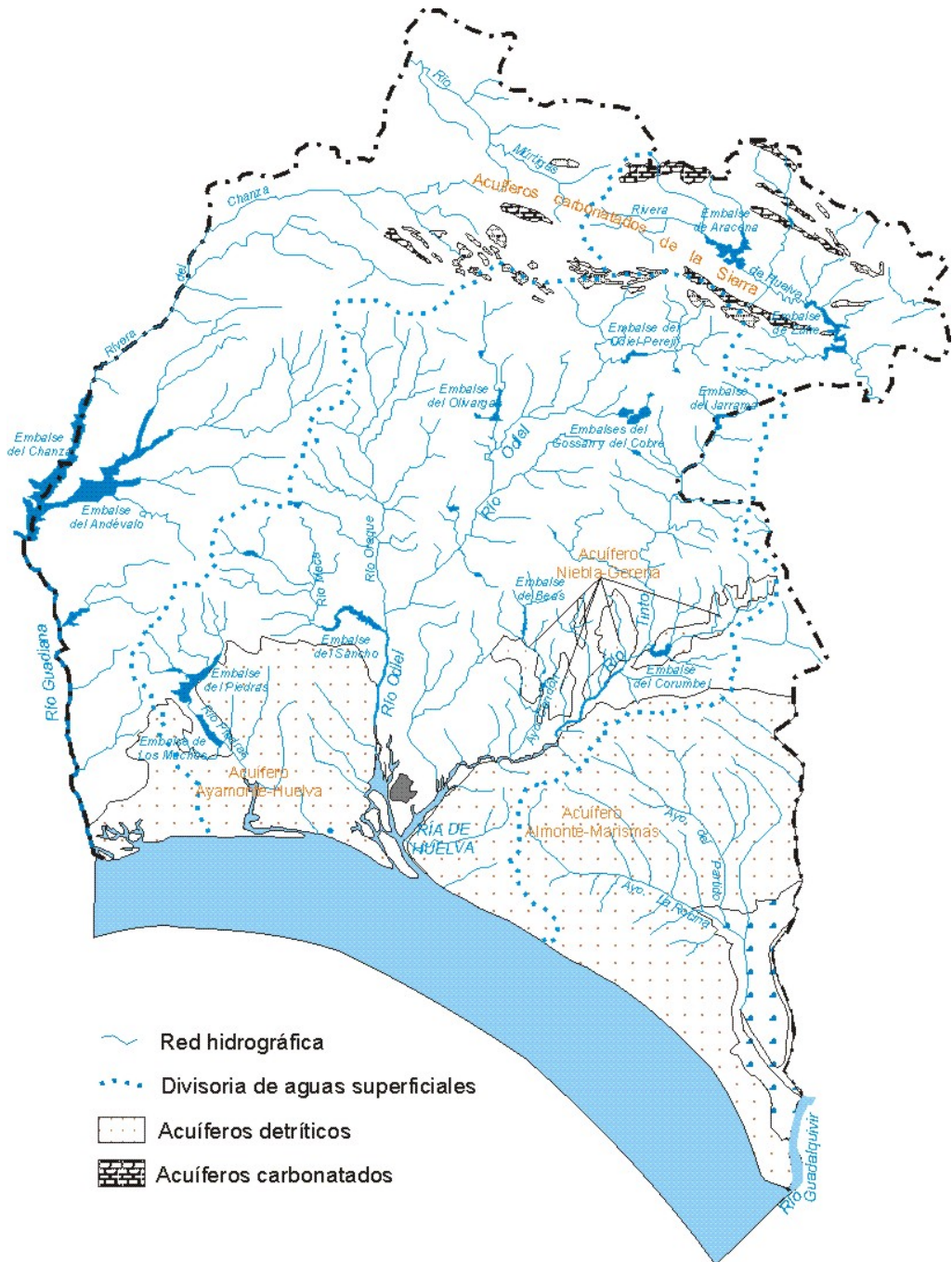


Figura II.4.3. Hidrología superficial y subterránea de la cuenca provincia de Huelva

5. EDAFOLOGÍA, VEGETACIÓN Y FAUNA

Según la clasificación *Soil Taxonomy* los suelos de la zona más septentrional de la provincia de Huelva son del orden Inceptisol (Figura II.5.1a), con un incipiente perfil edáfico, desarrollados fundamentalmente sobre los materiales paleozoicos. Estos a su vez están asociados en áreas extensas con Entisoles y Alfisoles. Son suelos en general pobres, ácidos y de textura grosera, desarrollados principalmente sobre rocas metamórficas. En la zona meridional de la cuenca, se encuentran Alfisoles y Vertisoles, desarrollados sobre formaciones margo-arcillosas, así como Entisoles, desarrollados sobre materiales aluviales recientes.

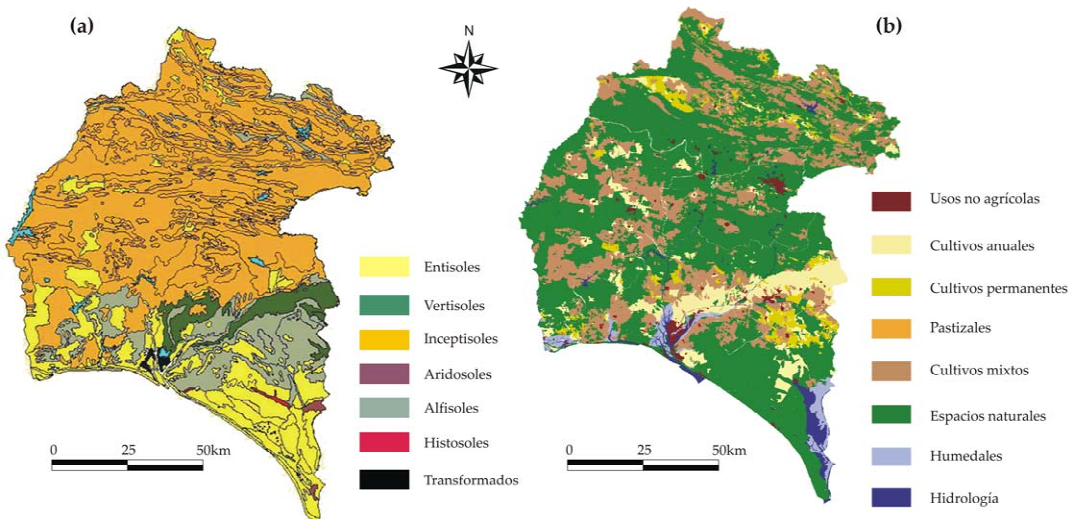


Figura II.5.1. (a) Mapa de suelos, modificado del mapa Geomorfoedáfico de Andalucía y (b) usos de suelo, modificado del mapa de suelos de Andalucía, en la provincia de Huelva.

Las limitaciones de estos tipos de suelos vienen dadas por las fuertes pendientes con riesgo moderado o alto de erosión, la potencial acidificación favorecida muchas veces por el tipo de matorral que se instala tras los grandes incendios (jaras y brezales) y por la escasa capacidad de retención de agua, a las que hay que añadir una marcada sequía estival. Su aprovechamiento principal es la dehesa, con cultivo extensivo de cereales grano en los suelos de mayor espesor, e incluso en los últimos años se registra un incipiente desarrollo de plantaciones frutícolas (Figura II.5.1b).

Por último, en la franja costera aparecen suelos arenosos formados por el transporte eólico de las arenas de playa caracterizados por la falta de perfiles diferenciados y donde aparecen numerosas repoblaciones de eucaliptos y pinares, con fines de aprovechamiento industrial, si bien todavía se mantiene el cultivo de cereales grano (Figura II.5.1b).

El bosque mediterráneo instalado sobre estos suelos lo forman encinas y alcornoques acompañados de sotobosque leñoso y algunos eucaliptales. La vegetación natural es por una parte las plantaciones de eucaliptos ocupan superficies extensas, por otra existen superficies muy degradadas con matorrales y vegetación tipo maquis. En el extremo occidental de la zona es frecuente el uso del suelo para cultivos de secano y barbechos (Figura II.5.1b).

El área de estudio se sitúa entre los pisos bioclimáticos termomediterráneo y mesomediterráneo, con influencia atlántica. Esta situación climático-geográfica queda definida botánicamente por el dominio de los alcornocales y encinares, aunque en las partes bajas han sido sustituidas por cultivos y fases de matorral y en las zonas de mayor altitud e hidromorfía por formaciones de frondosas de un carácter más atlántico como los robledales de *Quercus pyrenaica*.

Entre la vegetación actual se ha realizado la siguiente clasificación ecosistémica (Moreno-Cadahía, 2006):

- Formaciones de frondosas (bosques planoescleróficos mediterráneos, encinares y alcornocales, y bosques mixtos, robledales y castañares), situados en los relieves del norte de la provincia de Huelva.
- Dehesas de quercíneas (encina, alcornoque, quejigo), resultantes de la modificación de un bosque potencial de estructura compleja del que se extraen una serie de aprovechamientos.
- Formaciones arbustivas acompañantes: el matorral. Estas comunidades alcanzan una elevada diversidad y presentan una alta cobertura.
- Coníferas y plantaciones de arbolado: pinares y eucaliptales. Se encuentran abundantes y extensas manchas de pinares de repoblación correspondientes a la especie *Pinus pinea* y a la especie *Pinus pinaster*. Con respecto a los eucaliptales se encuentran presentes dos especies del género *Eucalyptus globulus* y *Eucalyptus rostrata*. Ambas son cultivadas con destino a pasta celulósica, quedando en segundo lugar su interés maderero.
- Formaciones riparias. Las formaciones de ribera del área de estudio son fundamentalmente alisedas y fresnedas. Entre los árboles y arbustos se encuentran el aliso (*Agnus glutinosa*), el almez (*Celtis australis*), el cornejo (*Comus sanguinea*), el majuelo (*Crataegus monogyna*), etc. Entre las lianas abundan la nueza (*Bryonia dioica*), la hiedra (*Hereda helix*), el lúpulo (*Humulus lupulus*), la madreSelva (*Lonicera periclymenum* subsp. *hispanica*), la zarzamora (*Rubís spp.*), la vid (*Vitis vinifera* subsp. *sylvestris*), etc.
- Cultivos (frutales, olivares, cereal, fresón). Estos cultivos aparecen diseminados en la zona de estudio entre las formaciones predominantes anteriormente descritas.

Para numerar las diferentes especies animales que habitan la zona de estudio, se ha dividido el territorio en una serie de biotipos más o menos diferenciados según criterios topográficos y de fisonomía vegetal, relacionando para cada uno de ellos las especies animales que los

ocupan con preferencia sobre los restantes, según el informe realizado por Moreno-Cadahía (2006).

Entre las dehesas y las formaciones densas de quercineas y otras frondosas se alimentan ciervos (*Cervus elaphus*), jabalíes (*Sus scrofa*) y gamos (*Dama dama*) en las fincas cinegéticas. En las fincas dedicadas al ganado estas especies de herbívoros se ven sustituidas por cabras (*Capra hircus*), la oveja (*Ovis aries*), el ganado vacuno de lidia o de carne (*Bos taurus*) y el cerdo ibérico (*Sus mediterraneus*). Entre las especies de mayor valor de conservación se encuentran el lince ibérico (*Lynx pardina*), que todavía habita en las zonas bajas próximas a Huelva y con territorios históricos en la Sierra de Aracena y áreas próximas. Hoy por hoy, sin embargo, los principales mamíferos carnívoros de la dehesa son el zorro (*Vulpes vulpes*) y el tejón (*Meles meles*), mientras que en las zonas de matorral destacan el meloncillo (*Herpestes ichneumon*), mientras que el gato montés (*Felis sylvestris*) y la gineta (*Genetta genetta*) son de zonas más forestales.

Las especies de la avifauna que caracterizan estas dehesas son: paloma torcaz (*Columba palumbus*), cuco (*Cuculus canorus*), acentor común (*Prunilla modularis*), ruiseñor común (*Luscinia megarhynchos*), mirlo común (*Turdus merula*), etc. Son varias las especies de aves de alto valor que encuentran su hábitat de cría en las dehesas, o bien que las utilizan como áreas de alimentación. Entre ellas se encuentran grandes águilas como el águila imperial (*Aquila adalverti*), águila real (*Aquila chrysaetos*) y águila perdicera (*Hieräetus fasciatus*), las rapaces carroñeras como el buitre leonado (*Gyps fulvus*), buitre negro (*Aegypius monachus*) y alimoche (*Neophron percnopterus*) y la cigüeña negra (*Ciconia nigra*). En invierno destacan las grullas (*Grus grus*).

Entre la fauna que acude principalmente al olivar en busca de refugio y de alimento se puede citar a una serie de pequeñas aves invernantes europeas como el mosquitero común (*Phylloscopus collybita*), zorzal común o tordo (*Turdus philomelos*), etc. El olivar y los arbolados colindantes suelen estar habitados por una serie de pequeños mamíferos depredadores como comadreja (*Mustela nivalis*), lirón careto (*Elyomis quercineus*), etc.

Los campos de cultivo de cereal que continuamente aparecen en el área de estudio son asentamientos importantes de especies como la cogujada común (*Galerita cristata*), zorzales (*Turdus spp.*), y aves predatoras como el alcotán (*Falco subbuteo*) y los milanos negro y real (*Milvus milvus*, *Milvus migrans*). Los mamíferos más destacados en estos entornos son la liebre (*Lepus granatensis*), el erizo común (*Erinaceus europaeus*), la comadreja (*Mustela nivalis*) y el ratón de campo (*Apodemus sylvaticus*).

Los pinares permiten una fauna típicamente asociada a estos entornos como la garduña (*Martes foina*), el ratón de campo, el zorro, la gineta y el tejón entre los mamíferos. En los pinares más densos aparece también el jabalí. Azor (*Accipiter gentilis*), gavilán (*Accipiter nisus*) y águila calzada (*Hieräetus pennatus*) son las aves más atractivas de estos entornos.

En las zonas de formaciones arbustivas de matorral, el conejo (*Oryctolagus cuniculus*) y la liebre son los mamíferos más representativos, y la perdiz roja (*Alectoris rufa*) las aves más frecuentes.

Las especies ligadas íntimamente al medio acuático son pocas, siendo más frecuentes aquellas que utilizan el agua para el apareamiento y la puesta de huevos como el sapillo moteado ibérico (*Pelodytes ibericus*) y la rana común (*Rana perezi*).

Respecto a la fauna piscícola destacan las especies autóctonas como los barbos picudo (*Barbus comiza*), la tenca (*Tinca tinca*) y el calandino (*Scualius alburnoides*), muy frecuentes en la zona norte del río Odiel. Las carpas (*Cyprinus carpius*) y el lucio (*Exos lucius*) también aparecen como especies introducidas. En cuanto a la fauna invertebrada, señalar la presencia del cangrejo de río ibérico (*Austropotamobius pallipes*) en algunos arroyos.

CAPÍTULO III. METODOLOGÍA



Corta de San Telmo

1. Ubicación de los puntos de observación y programa de muestreos	53
2. Determinación de cationes y aniones disueltos	59
3. Determinaciones de las especies de arsénico	65
4. Determinaciones de las especies de hierro	72
5. Estudio hidroquímico de perfiles verticales en embalses	75
6. Análisis químico y mineralógico de sedimentos	77
7. Medidas de caudal en los cursos fluviales	87
8. Tratamiento de datos	88

1. UBICACIÓN DE LOS PUNTOS DE OBSERVACIÓN Y PROGRAMA DE MUESTREOS

1.1. CARACTERIZACIÓN DE LA CONTAMINACIÓN EN LA CUENCA

Todas las muestras estudiadas (en total 404) para la realización de este trabajo han sido tomadas entre los años 2002 y 2006. Con el fin de obtener un número de datos suficientes para representar toda la zona de estudio se realizó un diseño de red de puntos de observación. Para ello previamente se clasificó la zona de estudio por áreas. Para explicar el criterio empleado en la distribución de zonas se ha representado la red fluvial de la cuenca en el diagrama de la figura III.1.1, donde se han agrupado los arroyos principales según su distribución en la cuenca.

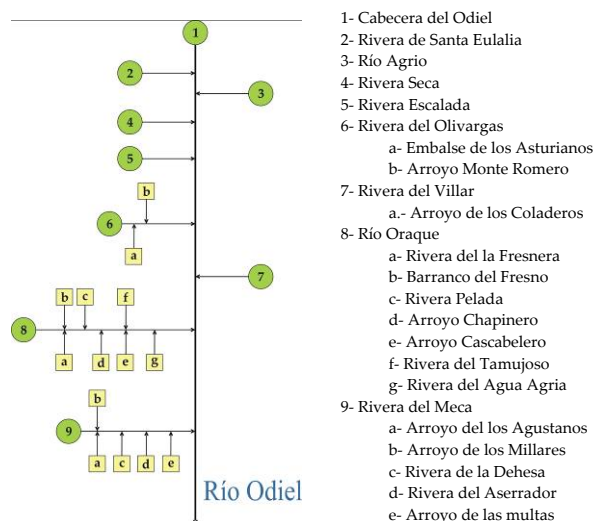


Figura III.1.1. Diagrama de distribución de los afluentes más importantes que componen la cuenca del Odiel

Según Montgomery y Hart (1974) los puntos de caracterización deben localizarse inmediatamente por encima y por debajo de la confluencia de los afluentes y efluentes más importantes con el curso principal del río. La selección de los puntos de muestreo se ha llevado a cabo siguiendo este criterio siempre y cuando la accesibilidad lo ha permitido.

Teniendo en cuenta estas consideraciones se seleccionaron 91 puntos diferentes a lo largo de toda la cuenca. La clave y ubicación de los puntos de muestreo se encuentra recogido en la figura III.1.2 y en la tabla III.4.1.

Tabla III.1.1. Clave y ubicación de las estaciones de muestreo en la cuenca del Odiel

Clave	Nombre	UTMX	UTMY	Clave	Nombre	UTMX	UTMY
S1	Río Odiel (Campofrío)	187267	4189884	S47	Ayo. Agua Agria	162982	4161086
S2	Embalse del Odiel	180763	4189116	S48	Emb. de Campanario	161120	4160769
S3	Rivera Sta. Eulalia	177320	4190929	S49	Emb. del Calabazar	158399	4169207
S4	Río Odiel (Concepción)	178040	4187282	S50	Emb. Riscoso	156082	4168931
S5	Mina Concepción	177897	4187064	S51	Ayo. de Galaparosa	156554	4167711
S6	Mina Esperanza	175983	4185571	S52	Ayo. de Galaparosa	156544	4167640
S7	Arroyo de Palomino	176906	4184779	S53	Mina Torerera	156694	4167713
S8	Mina La Poderosa	176914	4184597	S54	Ayo. de Galaparosa	156522	4167530
S9	Río Odiel (La Poderosa)	176564	4184543	S55	Riv. de la Pelada	154979	4191491
S10	Bco. del Hocino	175850	4184338	S56	Mina Lomero Poyatos	154758	4191393
S11	Río Odiel (Arroyo Agrio)	174974	4182621	S57	Riv. de la Pelada	154775	4191231
S12	Bco. del Escorial	179556	4182403	S58	Bco. Gonzalo	156923	4188603
S13	Ayo. Agrio (El Campillo)	179118	4180850	S59	Riv. de la Pelada	154673	4190559
S14	Ayo. Agrio (Odiel)	174970	4182319	S60	Riv. de la Pelada	152542	4184504
S15	Río Odiel (Cinco Ojos)	173275	4182108	S61	Riv. de la Pelada	148617	4180689
S16	Rivera Seca (Angostura)	172882	4184764	S62	Bco. de la Rondano	158812	4180469
S17	Rivera Escalada (San Miguel)	169416	4186476	S63	Bco. del Tamujoso	154575	4176853
S18	Mina San Miguel	169395	4186389	S64	Riv. de la Panera	148963	4192009
S19	Rivera Escalada (San Miguel)	169369	4186322	S65	Mina de San Telmo	149084	4191901
S20	Bco. Fuente del Valle	160470	4189217	S66	Bco. de Aguas Agrias	149861	4191130
S21	Mina Aguas Teñidas	162167	4188926	S67	Riv. de la Panera	146805	4188821
S22	Bco. de Valdelaniña	162751	4191749	S68	Bco. del Fresno	151730	4189351
S23	Emb. de los Asturianos	162545	4189223	S69	Riv. de la Fresnera	147421	4181457
S24	Bco. Monte Romero	166030	4187667	S70	Bco. Sepultura	142774	4180300
S25	Mina Cueva de la Mora	165837	4187962	S71	Río Oraque	147351	4172802
S26	Bco. Monte Romero	165639	4187677	S72	Ayo. Chapinero	145777	4172736
S27	Bco. Monte Romero	165069	4186591	S73	Ayo. Monte La Osa	145117	4171565
S28	Bco. del Chorrero	164935	4186637	S74	Río Oraque	148502	4170252
S29	Bco. de Malena	164910	4186504	S75	Emb. Grande	137651	4170713
S30	Bco. de Herrerito	161628	4188002	S76	Riv. del Agua Agria (Tharsis)	140667	4169404
S31	Emb. del Olivargas	164175	4181042	S77	Río Oraque	147728	4161536
S32	Bco. de Majofre (Perrunal)	161465	4178983	S78	Bco. del Val de Oscuro	136036	4165941
S33	Riv. Olivargas	163290	4177241	S79	Bco. del Oro	138046	4163765
S34	Río Odiel (Santa Rosa)	163309	4173341	S80	Ayo. Agustanos (Tharsis)	138889	4167141
S35	Riv. del Villar	171599	4177905	S81	Ayo. Agustanos	139436	4163566
S36	Rivera del Villar	168825	4174677	S82	Ayo. del Saucito	133892	4168727
S37	Riv. de Palanco	168918	4174373	S83	Ayo. Dehesa Boyal	132932	4165300
S38	Ayo. de Los Coladeros	167820	4173103	S84	Casa del Cebollar	133641	4165153
S39	Riv. del Villar	164421	4171995	S85	Ayo. Dehesa Boyal	133024	4163126
S40	Mina Tinto Sta Rosa	164488	4172184	S86	Ayo. Dehesa Boyal	134815	4161711
S41	Riv. del Villar	164425	4172116	S87	Riv. del Aserrador	134908	4159210
S42	Bco. del Batán	162416	4171648	S88	Riv. del Meca	139524	4156992
S43	Río Odiel	162622	4171216	S89	Arroyo de las Multas	135146	4155521
S44	Mina Sotiel	160300	4168680	S90	Emb. de Sancho	147858	4153695
S45	Río Odiel (Sotiel)	160504	4167970	S91	Río Odiel (Gibraleón)	147756	4144613
S46	Bco. Aguas Agrias	161890	4162693				

Los análisis realizados a estas muestras consistieron en las determinaciones de los parámetros físico-químicos, análisis de aniones y cationes disueltos (según metodología descrita en apartado 2 de este capítulo), especies de Fe disueltas (según apartado 4 de este capítulo) y medidas de caudal (según apartado 7 de este capítulo).

1.2. ESTUDIO DE LAS VARIACIONES ESTACIONALES

Con objeto de estudiar en la cuenca la evolución de la contaminación por drenajes ácidos de mina y los procesos hidroquímicos que tienen lugar debido a variaciones estacionales, se realizaron un total de 7 muestreos durante el año hidrológico 2003/04. Para ello se seleccionaron 45 puntos de observación distribuidos por la cuenca, representados de color naranja en la figura III.1.2. De estos 45 puntos, 9 pertenecen a arroyos naturales no afectados por drenajes ácidos de mina, y los 36 puntos restantes correspondientes a arroyos afectados.

Las fechas de los muestreos y número de muestras tomadas en cada uno de ellos se recogen en la tabla III.1.2. Como se observa, no todos los puntos fueron tomados en cada muestreo. Las muestras de arroyos naturales solo fueron tomadas en su totalidad en los muestreos 1 y 4. Por otro lado, el número de muestras tomadas estuvo condicionado por la presencia de agua en los arroyos, por lo que disminuye en el periodo de estiaje. Los análisis realizados a este grupo de muestras consistieron en las determinaciones de los parámetros físico-químicos, análisis de aniones y cationes disueltos (según metodología descrita en apartado 2 de este capítulo), especies de Fe disueltas (según apartado 4 de este capítulo) y medidas de caudal (según apartado 7 de este capítulo).

Tabla III.1.2. Fecha y número de muestras tomadas en muestreo sistemático

Muestreo	Mes/año	Días	Nº de muestras
1	Noviembre/03	10, 11 y 12	45
2	Enero/04	13,14 y 15	40
3	Febrero/04	23, 24, 25 y 26	39
4	Marzo/04	29, 30 y 31	44
5	Mayo/04	11 y 12	39
6	Junio/04	21, 22 y 23	25
7	Agosto/04	1	16

1.3. ESTUDIO DE LOS EMBALSES SANCHO Y OLIVARGAS

El trabajo realizado en los embalses del Sancho (punto S90, Figura III.1.2) y Olivargas (punto S31, Figura III.1.2) consistió en estudiar las características químicas y físico-químicas del agua a distintas profundidades, y la química de los sedimentos del fondo. Para ello se realizaron 6 muestreos diferentes a lo largo del intervalo comprendido entre marzo de 2004 y octubre de 2005 según queda reflejado en la tabla III.1.3. Para ello se realizaron perfiles en los que se determinaron las propiedades físico-químicas (descrito en apartado 5.1 de este

capítulo), análisis de cationes y aniones disueltos a distintas profundidades (descrito en apartado 2 de este capítulo), y los análisis de sedimentos descritos en el apartado 6 de este mismo capítulo.

Tabla III.1.3. Fechas de muestreo en los embalses

	Embalses	
	Sancho	Olivargas
Perfiles físico-químicos	23/03/04	23/03/04
	22/06/04	22/06/04
	09/09/04	09/09/04
	15/10/04	15/10/04
	04/05/05	04/05/05
	06/10/05	06/10/05
Toma de muestras de agua	23/03/04	09/09/04
	09/09/04	04/05/05
	15/10/04	
	04/05/05	
Toma de muestras de sedimentos	04/05/05	04/05/05

1.4. ESTUDIO DE LAS ESPECIES DE ARSÉNICO

La distribución de las especies disueltas de arsénico en los arroyos afectados por drenaje ácido de minas fue estudiada en 17 puntos de la cuenca del Odiel y en 7 puntos a lo largo del río Tinto (Figura III.1.3). La localización de los puntos tomados en el río Tinto se encuentra en la tabla III.1.4 (en la tabla III.1.1 se encuentran las coordenadas de los puntos de la cuenca del Odiel). Las especies de arsénico fueron muestreadas en las fechas y según el procedimiento de análisis que indica la tabla III.1.5.

Tabla III.1.4. Clave y ubicación de los puntos de muestreo en el río Tinto

Clave	Nombre	UTMX	UTMY
T-1	Río Tinto (P. Hierro)	187114	4181150
T-2	Río Tinto (P. Hierro)	187088	4181131
T-3	Río Tinto (P. Hierro)	187112	4181102
T-4	Mina Zarandas	185645	4175782
T-5	Río Tinto (Berrocal)	186580	4166831
T-6	Río Tinto (Gadea)	180593	4148160
T-7	Río Tinto (Niebla)	174752	4141901

Tabla III.1.5. Fecha y procedimiento de los muestreos para especies de As

Proc.	Mes/año	Días	Ríos
AEDT	Julio/03	17 y 18	Tinto y Odiel
	Noviembre/03	19 y 20	Tinto y Odiel
	Julio/04	21 y 22	Tinto y Odiel
	Octubre/04	25 y 26	Tinto y Odiel
RESINA	Octubre/05	26 y 27	Tinto y Odiel
	Enero/06	18 y 19	Odiel
	Abril/06	21	Odiel

En este grupo de muestras se realizó, además de la determinación de las especies de arsénico (según los procedimientos descritos en el apartado 3 de este mismo capítulo), la medida de

los parámetros físico-químicos, el análisis de cationes (apartado 2) y la determinación de las especies disueltas de Fe (según apartado 4 de este mismo capítulo).

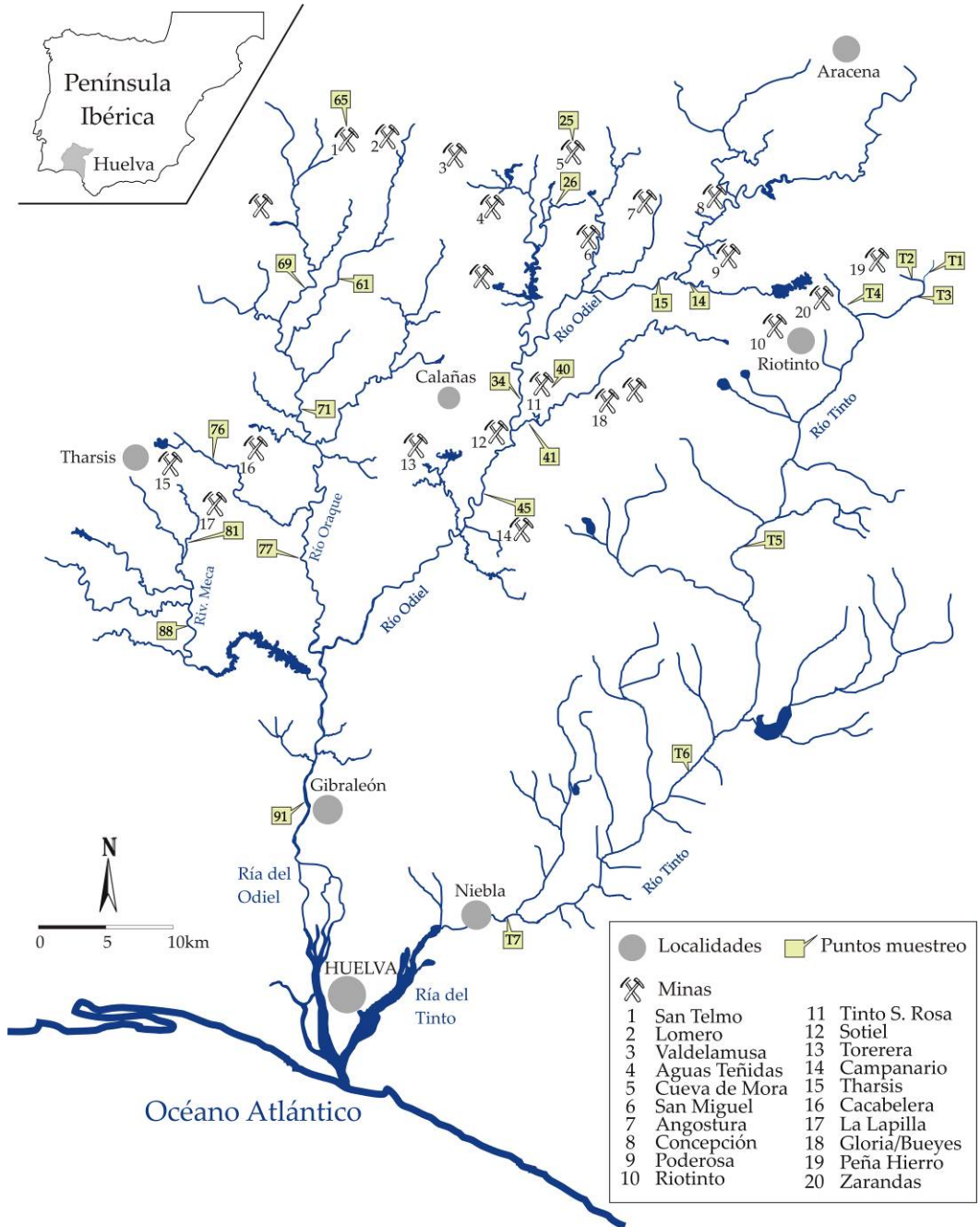


Figura III.1.3. Puntos de muestreo para el estudio de las especies de arsénico

1.5. ESTUDIO DE LAS VARIACIONES CÍCLICAS DIARIAS

Para realizar un estudio de las variaciones que los procesos fotoquímicos provocan en las concentraciones de algunos de los parámetros determinados, se realizaron dos muestreos. Para ello se seleccionó como punto de observación los lixiviados de la mina de Cueva de la Mora (punto S25 en figuras III.1.2 y III.1.3).

Durante los días 31/03/05 y 01/04/05 se realizó un primer muestreo sistemático cada seis horas, empezando a las 6:00 horas del día 31 y terminando a las 24:00 del día 1. En este primer muestreo se realizaron análisis de los parámetros físico químicos (según protocolo descrito en el apartado 2.2.1), metales totales disueltos (apartado 2) y análisis de las especies de arsénico (según el protocolo seguido en el apartado 3.1.2 de este mismo capítulo).

Se llevó a cabo un segundo muestreo en el mismo punto los días 04/12/05, 05/12/05 y 07/12/05. En este caso se tomaron dos muestras por día, una a las 6:30 y otra a las 16:30. En este segundo muestreo se determinaron los parámetros físico-químicos (según protocolo descrito en el apartado 2.2.1) y las especies de Fe disueltas (según el protocolo detallado en el apartado 4).

2. DETERMINACIÓN DE CATIONES Y ANIONES DISUELTOS

2.1. TOMA Y TRATAMIENTO DE LAS MUESTRAS

El procedimiento de muestreo es trascendental ya que si éste se lleva a cabo de manera errónea puede dar lugar a resultados no representativos. Los aspectos a tener en cuenta en un protocolo de muestreo son dos principalmente, el muestreo propiamente dicho y el transporte y almacenamiento de las muestras. Ambos pueden llevar asociados errores de diversa índole. Dentro del primero se incluye el modo operativo de la toma de muestra, el recipiente utilizado, la cantidad de muestra, etc., y el segundo se refiere a las técnicas utilizadas para la conservación desde su recogida hasta su análisis, teniendo en cuenta para todos ellos el carácter de la muestra a recolectar.

Todo el procedimiento de muestreo comprende una serie de actividades resumidas en un protocolo que debe ser utilizado para todas y cada una de las muestras recolectadas. De esta manera podremos atenuar los errores sistemáticos que, inevitablemente llevan acoplados toda operación de muestreo. En el caso que nos ocupa se siguió el protocolo que a continuación se detalla.

2.1.1. Recipientes utilizados

Las muestras se tomaron en botes de polietileno de alta densidad, previamente lavados con ácido nítrico al 10% y posteriormente enjuagados tres veces con agua mili-Q (18,2 M Ω) para las muestras en las que se iban a determinar cationes, y solamente enjuagadas con agua mili-Q (18,2 M Ω) para aquellas en las que se iban a medir aniones.

2.1.2. Toma de muestra

Dependiendo del punto a muestrear se debe tener una serie de precauciones ya que la porción de agua tomada debe ser representativa de la masa de agua en estudio. En el caso de la toma de muestra en un punto de confluencia entre dos aguas de diferente naturaleza (por ejemplo desembocadura de un vertido de mina en un arroyo), no se debe tomar la muestra justo en el punto de confluencia ya que puede existir heterogeneidad debida a aguas no totalmente mezcladas, puesto que éstas se mezclan en tres direcciones: vertical, lateral y longitudinalmente. También puede haber heterogeneidad debida a distribuciones de algunas variables, como por ejemplo materiales en suspensión, que no tiendan a distribuirse homogéneamente (densidad diferente a la del agua), o ciertos procesos físicos, químicos incluso biológicos que pueden ocurrir en la mezcla.

Teniendo en cuenta estas consideraciones las muestras se tomaron a un mínimo de 50 metros de la confluencia de dos ríos, en el caso que la hubiese, y en un punto donde el agua fluya a una cierta velocidad (no estancada) lo más alejado posible de la orilla.

Las muestras procedentes de los embalses fueron tomadas junto a los diques mediante un tomamuestras, aproximadamente a 50 cm de la superficie.

Antes de tomar la muestra definitiva, los recipientes se enjuagaron tres veces con el agua en estudio, dejando unos cinco minutos el agua en el interior del bote en el último enjuagado para estabilización de los componentes (Johnson, 1986). En el caso de toma de muestra para análisis de cationes, el recipiente es enjuagado una última vez con una porción de muestra filtrada.

Las muestras recolectadas para la determinación de alcalinidad fueron tomadas cerrando el bote completamente lleno, todavía dentro del agua con objeto de evitar todo contacto de aire con la muestra.

2.1.3. Volumen de muestra

Para análisis de aniones y cationes en disolución se tomaron dos muestras de 100 ml. Para determinación de la alcalinidad se tomaron además 250 ml.

2.1.4. Conservación de las muestras

Una vez tomada la muestra, se procede a la preparación y conservación de las mismas antes de su análisis.

Las muestras que se han recogido a lo largo de toda la cuenca del Odiel son de muy distinta naturaleza. Algunas son muy ácidas y otras neutras e incluso alcalinas, y presentan salinidades muy diferentes. Por este motivo es necesario una actuación especialmente metódica que garantice la inexistencia de errores provocados por la persona que manipule las muestras. Para el caso de la determinación de metales disueltos, las aguas se filtraron en campo con un filtro de teflón para jeringa de 0,22 μm de tamaño de poro y acidulada para su conservación con ácido nítrico de calidad suprapur al 2%. Las muestras tomadas para aniones se filtraron de la misma manera sin acidular.

La determinación de alcalinidad no requiere ningún tipo de tratamiento previo al análisis, salvo que debe hacerse dentro de las 48 horas desde su recogida.

Todas las muestras recolectadas fueron transportadas hasta el laboratorio a una temperatura entre 3 y 5°C en una nevera portátil y una vez allí conservadas en frigorífico y en la oscuridad hasta su análisis (Adams, 1990).

2.2. DETERMINACIONES ANALÍTICAS

2.2.1. Determinación de parámetros físico-químicos

La medida de pH, conductividad eléctrica y temperatura fue realizada mediante un medidor portátil MX 300 (Mettler Toledo). Este método determina el pH, midiendo el potencial generado (en milivoltios) por un electrodo de vidrio que es sensible a la actividad del ión H^+ . Este potencial es comparado contra un electrodo de referencia, que genera un potencial constante e independiente del pH. El electrodo de referencia que se utiliza es el de calomelano saturado con cloruro de potasio. El pH fue calibrado in situ mediante los estándares de calibración de Hanna a pH 4.01 y pH 7.01.

El contenido en oxígeno disuelto fue medido con un medidor HANNA HI9143, y el potencial rédox con un medidor portátil HANNA HI9025 y electrodo CRISON de tipo combinado, que consiste de filamento de platino y un electrodo de referencia. El electrodo de referencia utilizado en este caso fue de tipo plata-cloruro de plata, inmerso en una solución de KCl saturada con AgCl. La medición del potencial fue debidamente calibrada con estándares de calibración Hanna de 240 mV y 470 mV.

Hay que tener en cuenta que la obtención en campo de lecturas válidas de potencial rédox es relativamente complicada. Esto se debe, entre otras cosas a la cinética lenta en algunas de las especies que se presentan en estado de oxidación y reducción, lo que provoca desequilibrio

entre las diferentes parejas rédox presentes en la solución y a la presencia de potenciales naturales mezclados.

Por convención internacional, en la medición del potencial rédox de una solución se utiliza el electrodo estándar de hidrógeno, que se obtiene burbujeando hidrógeno gas sobre un electrodo de platino en una solución 1N de HCl. Como no es operativo utilizar este tipo de electrodo de hidrógeno para realizar las mediciones rutinarias del potencial de una solución, se utilizan diferentes tipos de electrodos; los más comunes consisten de hilos de platino con un electrodo de referencia de plata-cloruro de plata. En este caso, es necesario corregir las mediciones realizadas para calcular los valores que corresponderían al electrodo de hidrógeno. Dicha corrección se lleva a cabo por medio de factores específicos en función del tipo de electrodo y de la temperatura de la solución.

La corrección para convertir el valor del potencial de campo (E_c) al potencial con respecto al electrodo de hidrógeno (E_h), se realizó por medio de la ecuación III.2.1 (Nordstrom y Wilde, 1998), donde T es la temperatura en °C:

$$E_h = E_c + 223.8 - 1.02 T \quad (\text{III.2.1})$$

Para realizar una modelización hidroquímica con el programa PHREEQC (Parkhurst y Appelo, 1999) se requiere de la transformación del Eh al concepto denominado *pe*, que es el logaritmo negativo de la concentración de electrones, por medio de la ecuación III.2.2 (Langmuir, 1997):

$$pe = n F E_h / 2.3 R T \quad (\text{III.2.2})$$

Donde n es el número de electrones intercambiados en la reacción de oxidación-reducción, F la constante de faraday, R la constante universal de los gases y T la temperatura absoluta en °K.

2.2.2. Análisis mediante cromatografía iónica

Debido a que la mayor parte de las sustancias que se determinan por cromatografía iónica son iones inorgánicos, los cuales no absorben característicamente, no tienen fluorescencia, etc., el detector más adecuado en cromatografía iónica es aquel que utiliza la conductividad eléctrica, colocado después de la columna separadora (Skoog y Leary, 1995). Aquellas muestras cuya conductividad superaron los 400 $\mu\text{S}/\text{cm}$ fueron diluidas en el laboratorio antes del análisis hasta conseguir estar por debajo de dicho valor.

El equipo que se ha utilizado en este trabajo es un cromatógrafo iónico marca Dionex DX-120 con una columna AS 9-HC de 4 x 250 mm y membrana supresora ASRS-ULTRA de 4mm (Figura III.2.1). Se trabajó con un flujo de 1 ml/min y presión de 2000 psi. Los aniones que se han analizado son fluoruros, cloruros, nitratos, nitritos y sulfatos. Los límites de detección fueron menores de 0.1 mg/L para fluoruros, cloruros, nitratos y nitritos y menores de 0.5

mg/L para sulfatos y fosfatos. Dichos análisis fueron llevados a cabo en la unidad de análisis químico de los Servicios Centrales de Investigación de la Universidad de Huelva.

No todas las muestras procedentes de arroyos afectados por AMD han sido determinadas mediante cromatografía iónica ya que la concentración de sulfatos que poseen este tipo de muestras es mucho más alta que la concentración de otros aniones como fluoruros, cloruros, nitratos, nitritos y fosfatos. La dilución a la que se deben llevar las muestras para esta determinación provoca que los demás aniones se encuentren por debajo de los límites de detección del aparato.

2.2.3. Analisis mediante espectroscopía optica de emisión con fuente de plasma acoplado por inducción (ICP-OES)

Los análisis fueron realizados con un equipo marca Jobin Yvon ULTIMA 2 (Figura III.2.2). Los elementos analizados fueron: Al, As, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, Sb, Se, Si, Sn, Sr y Zn.



Figura III.2.1. Cromatógrafo iónico Dionex DX-120

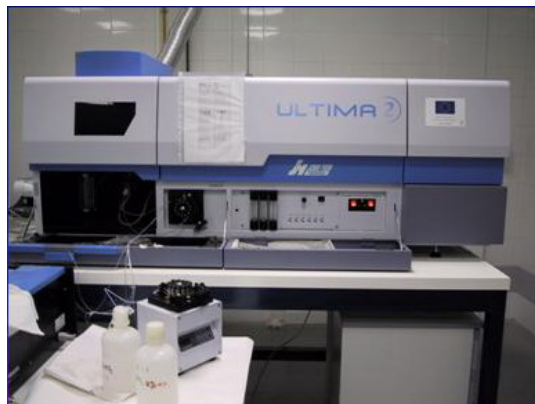


Figura III.2.2. ICP-OES Jobin Yvon (JY ULTIMA 2)

Para ello se usó un método designado para drenaje ácido de minas (Ruiz et al., 2003b; 2003a; Tyler et al., 2004a; Tyler et al., 2004b) Los estándares multielementales de calibración fueron realizados a partir de patrones individuales certificados (SCP SCIENCE) y preparados en una matriz de agua ultrapura Milli-Q y ácido nítrico Suprapur al 2% (vol./vol.). Las condiciones operacionales del equipo se recogen en la tabla III.2.1.

Se usaron materiales de referencia de aguas naturales SRM-1640 NIST y estándares interlaboratorios de vertidos industriales IRMM-N3. Los límites de detección fueron calculados a partir de la media de la desviación estándar de 10 blancos, y fueron menores de 0.1 mg/L para Al, Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, Na, S, Si, K y Zn; y menores de 3 $\mu\text{g/L}$ para Sr, Li, Ni, Pb, Sb, Se,

Sn y Mo, As, Cd, Cr, Pb, Be y Co. Dichos análisis fueron llevados a cabo en la unidad de análisis químico de los Servicios Centrales de Investigación de la Universidad de Huelva.

La concentración de sulfatos para las muestras afectadas fue determinada a partir de la relación entre los pesos moleculares del ión SO_4^{2-} y el S total medido mediante ICP-OES ya que todo el azufre de estas muestras afectadas por drenajes ácidos se encuentra en forma de sulfatos procedente de la oxidación de la pirita.

Tabla III.2.1. Condiciones instrumentales de trabajo en el ICP-OES

Condiciones de plasma	
Potencia de Rf	1200 W
Flujo de muestra	2.5 ml/min
Altura de antorcha	15 mm
Flujo de gases	
Gas del Plasma	15 L/min
Gas Auxiliar	0.5 L/min
Sheath Gas	0.2 L/min
Gas de Nebulización	0.7 L/min
Condiciones del Espectrómetro	
Monocromador	1000D (Doble red de difracción)
Longitud focal	1000 mm
Ancho de rendija de entrada	20 nm

2.2.4. Determinación de la alcalinidad

La alcalinidad en el agua es usualmente causada por la presencia de iones carbonatos (CO_3^{2-}) y bicarbonatos (HCO_3^-). Algunos compuestos también contribuyen a la alcalinidad del agua, como los silicatos, boratos y fosfatos, pero su contenido en las aguas naturales es generalmente insignificante y su efecto puede ignorarse.

El método seguido para la determinación de la alcalinidad está basado en el Método 2320B-1995 del APHA (1989). Consiste en distinguir los bicarbonatos y carbonatos por medio del cambio del color mediante la valoración con HCl estandarizado y con los indicadores, azul de bromofenol y fenolftaleína. Este método tiene una precisión de $\pm 0.5\%$.

Estandarización de la solución de HCl 0.01N.

Se prepara una disolución 0.01M de HCl con la que se valora una disolución preparada de Na_2CO_3 0.01M con azul de bromofenol (0.04%) como indicador. El resultado de la valoración será la concentración estandarizada del HCl.

Procedimiento

Se toman 50 ml de la muestra y se añaden dos gotas de fenolftaleína (0.25%). Si la muestra posee carbonatos aparecerá una coloración rosa. Se valora con HCl estandarizado hasta viraje a incoloro. A continuación añadir dos gotas de azul de bromofenol (0.04%) al mismo matraz, apareciendo una coloración azul. Se valora con HCl estandarizado hasta viraje a verde.

3. DETERMINACIÓN DE LAS ESPECIES DE ARSÉNICO

En los estudios de especiación se debe seguir un procedimiento analítico que abarca una serie de etapas que incluyen la toma y conservación de la muestra, su tratamiento y análisis. Entre ellas se dan procesos críticos que pueden generar importantes errores, en particular las etapas de conservación y extracción de las especies a partir de las muestras.

La toma de muestra, cuyo principal requisito es la representatividad del sistema objeto de estudio, puede estar sometida a errores debido a la contaminación, fenómeno que puede ser importante si los analitos a determinar se encuentran a pequeña concentración.

Más importante suele ser el error que se produce durante el transporte y almacenamiento de la muestra, ya que pueden producirse fenómenos de interconversión de especies, por ejemplo por cambios en los estados de oxidación entre As(III) y As(V) en muestras acuosas (Hall et al., 1999), por pérdidas de analitos por fenómenos de adsorción sobre las paredes del recipiente que contenga la muestra, o por adsorción o precipitación de los analitos debido a componentes de la matriz de la propia muestra (Aggett y Kriegman, 1987). Debe prestarse especial atención a la limpieza de los recipientes dedicados al muestreo, en los que debe estar ausente la contaminación y no experimentar ningún tipo de degradación.

La estabilidad de las especies dependerá fuertemente de las condiciones de almacenamiento y de la duración de dicho almacenamiento, ya que si las condiciones fisicoquímicas (pH, temperatura, potencial redox, exposición a la luz) no son las apropiadas, es probable que sucedan los procesos no deseados de interconversión o pérdidas de especies. En este caso deben aplicarse procedimientos de conservación, como la adición de ácidos o agentes quelatantes en el caso de muestras acuosas, o la congelación o liofilización si se trata de muestras de naturaleza orgánica.

La conservación de las especies de arsénico en muestras de aguas es una tarea difícil, debido a que la matriz de la muestra puede producir fácilmente cambios en los estados de oxidación de los analitos. La bibliografía señala la capacidad de la materia orgánica para oxidar tanto el As(III) a As(V) como para reducir el As(V) a As(III), incluso después de haber filtrado la muestra (Redman et al., 2002; Dobran y Zagury, 2006). Otro posible efecto de la matriz de la muestra son los fenómenos de adsorción y precipitación de las especies de arsénico, principalmente As(V), con los coloides formados a partir de los Oxihidróxidos de Fe (Cheam y Agemian, 1980).

El uso de ácido etilendiamino tetraacético (AEDT) permiten en muchos casos estabilizar el As(III) y el As(V) en disolución durante días, mientras que el HNO₃ en presencia de luz provoca la oxidación de As(III) (Bednar et al., 2002).

Tradicionalmente, se han añadido disoluciones ácidas de HCl, HNO₃, H₂SO₄, H₃PO₄, ácido nitriloacético, ácido ascórbico (Cheam y Agemian, 1980; Aggett y Kriegman, 1987) para conservar las especies de arsénico en muestras de agua. Asimismo, se ha propuesto el empleo de agentes complejantes como el AEDT en combinación con el control de la temperatura de la muestra (temperatura ambiente, refrigeración o congelación). Sin embargo, los resultados son contradictorios (McCleskey et al., 2004). Algunos autores afirman que pueden conservarse las muestras durante varios días mientras que otros aseguran la existencia de procesos de oxidación y reducción a las pocas horas de conservar las muestras (Bednar et al., 2002). Recientemente se ha publicado una revisión relacionada con la determinación de As(III) y As(V) en muestras de agua, que trata las numerosas discrepancias, confusiones y ambigüedades de los resultados en referencia a la estabilidad de las especies de arsénico usando diferentes técnicas de conservación (Bednar et al., 2004). Las principales recomendaciones que se establecen son: filtrar las muestras en el campo una vez son recogidas para evitar la actividad microbiológica, añadir un reactivo que prevenga la oxidación y precipitación del Fe y Mn, y aislar la muestra de la radiación solar con el fin de evitar reacciones fotoquímicas.

De los diversos estudios existentes sobre la conservación de las muestras de aguas y la especiación de arsénico, solo unos pocos hacen referencia a las muestras de AMD debido a la gran complejidad de esta matriz (Bednar et al., 2004). En estos estudios, las muestra después de filtradas, se almacenan en recipientes de color topacio, añadiéndoles AEDT para complejar los cationes, como Fe, Mn y Al. Las especies de arsénico son determinadas mediante HPLC-ICP-MS. También se emplean cartuchos de extracción en fase sólida, para lo cual, inicialmente, las muestras son filtradas, tratadas con AEDT y eluidas por un cartucho que contiene una resina de intercambio aniónico fuerte, quedando retenido el As(V), mientras que el As(III) (especie sin carga a pH ácido) eluye a través del cartucho. Finalmente, el As(V) es eluido más tarde pasando por el cartucho una disolución de ácido nítrico.

En este trabajo se han utilizado dos metodologías distintas. La primera consistente en la clásica adición de AEDT para complejar los cationes metálicos. En la segunda se ha aplicado una nueva metodología, desarrollada en colaboración con investigadores del área de Química Analítica del departamento de Química y Ciencia de los Materiales de la Universidad de Huelva, basada en la acidificación de las muestras y en el empleo in situ de una resina de intercambio catiónico que permite realizar una limpieza de la muestra eliminando la matriz metálica (Sarmiento et al., 2005a; Oliveira et al., 2006).

3.1. PROCEDIMIENTO DE MUESTREO PARA LAS ESPECIES DE ARSÉNICO

3.1.1. Mediante adición de AEDT

Las especies de arsénico que se han determinado en este trabajo son las inorgánicas arsenito (estado de oxidación +3) y arsenato (estado de oxidación +5).

Debido a la capacidad que posee el arsénico en disolución de adsorberse sobre los Oxihidróxidos de hierro, es necesario paralizar la formación de estos últimos en las muestras. Esto se puede conseguir adicionando un reactivo que forme complejo con el Fe de manera que se impida tanto la oxidación del Fe^{2+} como la formación del oxi-hidróxido.

El ácido etilendiamino tetracético (AEDT) es un ácido poliprótico que contiene cuatro grupos carboxílicos y dos grupos amina con un par de electrones libres cada uno (Figura III.3.1).



Figura III.3.1. Molécula de AEDT

Los seis posibles sitios de enlace de la molécula le proporciona la capacidad de formar *quelatos* con la mayoría de los iones metálicos, bien como ligando tetradentado (ecuación III.3.1) o como ligando hexadentado (ecuación III.3.2) como es el caso del complejo AEDT-Fe.



La quelatación es la formación de una estructura en anillo con un ión metálico resultando en un compuesto soluble con propiedades químicas diferentes a las del metal original, impidiendo que el metal siga sus reacciones químicas normales. El ligando AEDT muestra preferencia por los iones Fe(II) y Fe(III) debido a la gran estabilidad de los complejos AEDT-Fe (Figura III.3.2).

Material y reactivos utilizados en la toma de muestra

- Filtros de nitrato de acetileno de 0.2 μm de tamaño de poro
- Equipo de filtración para campo
- Micro pipeta y puntas de pipeta de 0.1, 1 y 5 mL

- Disolución de 0.250M de AEDT
- Hielo carbónico (-18°C)

Procedimiento de muestreo

Se filtraron en campo 10 mL de muestra con filtros de teflón de 0.2 μm de tamaño de poro a los que se le adicionaron 500 μL de AEDT 0.250M (McCleskey et al., 2004). Todas las muestras fueron transportadas y mantenidas en la oscuridad y congeladas hasta su análisis.

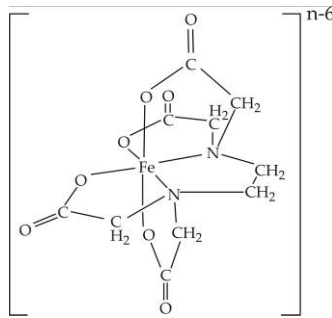


Figura III.3.2. Estructura del complejo AEDT-Fe

3.1.2. Mediante el uso in situ de resina catiónica

Material y reactivos utilizados en la toma de muestra

- Filtros de nitrato de acetileno de 0.2 μm de tamaño de poro
- Equipo de filtración para campo
- Micro pipeta y puntas de pipeta de 0.1, 1 y 5 mL
- Disolución de HCl 6M
- Resina Amberlite IR120 Na
- Columna de vidrio (25 cm de altura y 1.5 cm de diámetro interno)
- Nevera portátil (4°C)

Procedimiento de muestreo

30 mL de la muestra filtrada y acidificada con HCl 6M, se eluyen a un flujo aproximado de 2 mL/min a través de una columna de vidrio rellena con 5 gramos de resina de intercambio catiónico (Figura III.3.3). Los primeros 10 mL que eluían se desecharon, recogiendo los

siguientes 20 mL. Las muestras se conservan en recipientes de vidrio tapado y en refrigeración hasta su análisis.

3.2. DETERMINACIONES ANALÍTICAS DE LAS ESPECIES DE ARSÉNICO

El análisis de las especies de As fue realizado mediante cromatografía líquida de alta resolución acoplado a generación de hidruros y detector de fluorescencia atómica (HPLC-HG-AFS).



Figura III.3.3. Columnas de vidrio rellenas de resina de intercambio catiónico

3.2.1. Material y reactivos usados en los análisis

- Disolución estándar de 1000 mg/L de As(III) a partir de trióxido de arsénico
- Disolución estándar de 1000 mg/L de As(V) a partir de arsenato sódico
- Fosfato ácido de amonio, $[(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4]$
- Fosfato diácido de amonio, $[\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4]$
- Ácido clorhídrico suprapur
- Borohidruro de sodio $[\text{NaBH}_4]$ (98%)
- Hidróxido sódico $[\text{NaOH}]$ en pastillas (pro análisis)
- Agua milli Q (18.2 M Ω).

3.2.2. Preparación de disoluciones

- Solución B (fase móvil) $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4/\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ a 30 mM y pH=8: 1.7827 g de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ y 0.1725 g de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ en agua milli Q hasta 500 mL.
- Solución al 10% (v/v) de HCl: 50 mL de HCl suprapur al 37% (v/v) en agua milli Q hasta 500 mL.
- Solución al 1% de borohidruro sódico y 1% de hidróxido sódico: Se disolvió 5 g de cada reactivo en agua milli Q hasta 500 mL. La disolución preparada se filtró con filtro Millipore de 0.45 μm de tamaño de poro y bomba de vacío.
- Solución estándar intermedia de 10 mg/L de As (III) y As(V): Se tomaron 0.1 mL de las disoluciones estándar de 1000 mg/L de As(III) y As(V) y se llevaron a 10 mL con agua milli Q.

La disolución B (fase móvil) debe prepararse al menos una vez por semana para evitar la proliferación de bacterias. La disolución de borohidruro sódico e hidróxido sódico debe prepararse siempre antes de cada análisis.

3.2.3. Cromatografía Líquida de Alta Resolución acoplado a Generación Hidruros y detector de Fluorescencia Atómica (HPLC-HG-AFS)

Los análisis químicos se realizaron en el Laboratorio Hydrosiences (UMR 5569) de la Universidad de Montpellier (Francia) y en el Departamento de Química y Ciencias de los Materiales de la Universidad de Huelva. Las especies de As^{3+} y As^{5+} se determinaron mediante HPLC-HG-AFS (Figura III.3.4).

La recta de calibrado se realizó mediante el método de calibración del estándar externo. Se prepararon cuatro patrones de 5, 10, 50 y 80 $\mu\text{g/L}$ de As(III) y As(V) a partir de la disolución estándar intermedia de 10 mg/L. El límite de detección fue de 0.1 $\mu\text{g/L}$ (RSD=4%) para el As^{3+} y de 0.2 $\mu\text{g/L}$ (RSD=6%) para el As^{5+} .

Todas las muestras fueron diluidas hasta que su concentración en ambas especies estaba dentro del intervalo de concentración de la recta de calibración.

Se utilizó un sistema de HPLC Varian ProStar (Figura III.3.5) de reparto de diluyente en modo isocrático equipado con un sistema de inyección (Interchim) de 100 μL . Se usó la columna de Hamilton de intercambio aniónico PRPX100 de 25 cm x 4.1 mm (Copolímero de estireno – divinil benceno con grupo funcional de trimetil amonio).

Las especies aniónicas del arsénico se fijan sobre el trimetil amonio de la columna. Al paso de la fase móvil (solución B) las especies de arsénico se intercambian por el anión de la fase móvil. De esta manera el As^{3+} saldrá primero de la columna debido a que a las condiciones de trabajo el As^{3+} se encuentra en su forma neutra. A continuación saldrá el As^{5+} . Cada cromatograma dura un tiempo de 10 minutos.

El sistema de generación de hidruros (HG) es un VGS 200, FISON, France (Figura III.3.6). La utilización en este sistema del HCl al 10% es debido a que el As^{3+} sólo forma hidruros a pH de 1 aproximadamente. La solución de $NaBH_4/NaOH$ se utiliza para reducir el $As(V)$ hasta $As(III)$ (ecuación III.3.3) cuando eluye de la columna, ya que este último es el único capaz de generar hidruros (ecuación III.3.4).



Los hidruros formados fueron transportados mediante flujo de Ar de 300mL/min a un detector de fluorescencia atómica modelo Excalibur PSAnalytical, GB (Figura III.3.7).



Figura III.3.4. Sistema HPLC-HG-AFS



Figura III.3.5. Sistema HPLC



Figura III.3.6. Sistema HG



Figura III.3.7. Detector AFS

4. DETERMINACIÓN DE LAS ESPECIES DE HIERRO

4.1. PROCEDIMIENTO DE MUESTREO PARA LAS ESPECIES DE HIERRO

La metodología utilizada para el análisis de las especies de Fe está orientada a su determinación mediante espectrofotometría de absorción molecular. Para ello se usó como agente quelatante 1,10-cloruro de fenantrolina monohidratado, el cual va a formar un complejo con el Fe^{2+} de color naranja rojizo que absorbe a una longitud de onda de 510 nm (Figura III.4.1). Esta reacción se da con una estequiometría 1:3, sin embargo se añade fenantrolina en exceso para asegurar que todo el Fe^{2+} reacciona con ella. Para que se forme el complejo es necesario tamponar la disolución a un pH de 4.5 por lo que se añadió un tampón de ácido acético/acetato amónico.

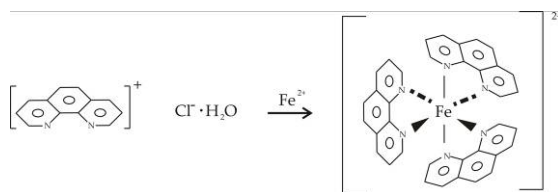


Figura III.4.1. Formación del complejo fenantrolina-Fe

4.1.1. Material y reactivos utilizados en la toma de muestra

- Filtros de nitrato de acetileno de 0.2 μm de tamaño de poro.
- Equipo de filtración para campo.
- Viales de plástico previamente descontaminados con ácido nítrico al 10%.
- Micro pipeta y puntas de pipeta de 0.1, 1 y 5 mL.
- Nevera portátil.
- Solución buffer de acético/acetato amónico: 40 g de acetato amónico y 50 mL de ácido acético disueltos en agua desionizada hasta 100 mL.
- Solución de 1,10-cloruro de fenantrolina monohidratado: 1.25 g disueltos en agua desionizada hasta 250 mL.
- Ácido nítrico suprapur.

4.1.2. Procedimiento de muestreo

Se tomó un volumen medido de muestra filtrada en campo a 0.2 μm y tamponada hasta pH 4.5 con 0.5 mL de buffer acético/acetato amónico. El Fe^{2+} fue complejado in situ mediante la

adición de 1 mL de solución al 0.5% (w/w) de 1,10-cloruro de fenantrolina (Rodier, 1996). Todas las muestras fueron transportadas y mantenidas en la oscuridad y refrigeradas entre 3 y 5°C hasta su análisis.

4.2. DETERMINACIONES ANALÍTICAS DE LAS ESPECIES DE HIERRO

Para determinar la concentración de Fe²⁺ y Fe total por espectrofotometría molecular se utilizó el método de calibración del estándar externo a partir de una disolución estándar certificada de Fe³⁺ de 1000 mg/L.

4.2.1. Material y reactivos utilizados en los análisis

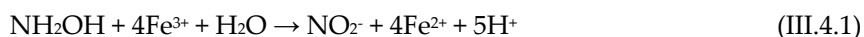
- Solución estándar certificada de Fe³⁺ 1000±5 mg/L
- Ácido acético glacial 100% cristizable, pro análisis
- 1,10-Clorhidrato de fenantrolina, pro análisis
- Acetato amónico, normapur
- Clorhidrato de hidroxilamina, normapur
- Agua Milli Q (18.2 MΩ).
- Fotómetro

4.2.2. Preparación de disoluciones:

- Solución tampón acético/acetato: 40 g acetato amónico, 50 mL ácido acético glacial y agua milli Q hasta 100 mL.
- Solución al 0.5%(w/w) de clorhidrato de fenantrolina: 1.25 g disueltos en agua milli Q hasta 250 mL.
- Solución de clorhidrato de hidroxilamina (100 g/L): 1 g disuelto en agua milli Q hasta 10 mL.
- Solución estándar intermedia de 20 mg/L de Fe³⁺: 1 mL de disolución de Fe³⁺ de 1000 mg/L, 3.45 mL de ácido nítrico suprapur y agua milli Q hasta 50 mL.

4.2.3. Preparación de la recta de calibración

Se prepararon cinco disoluciones patrones con diferentes cantidades de la disolución intermedia de 20 mg/L de Fe³⁺. A pH ácido, el Fe³⁺ se reduce hasta Fe²⁺ por la adición de clorhidrato de hidroxilamina (NH₂OH, HCl) según la reacción III.4.1.



El Fe^{2+} reducido formará un complejo de color naranja rojizo con la fenantrolina en este medio ácido, aumentando la intensidad del color con el contenido de hierro ferroso en la muestra. El protocolo para la preparación de los cinco patrones de calibración se recoge en la tabla III.4.1.

Una vez preparados los patrones de calibración se dejaron en reposo durante 10 minutos para asegurar la reducción de todo el Fe^{3+} . Pasado este tiempo se midió la absorbancia a una longitud de onda de 510 nm mediante fotometría (Figura III.4.2). El límite de detección de las medidas fue de 0.03 mg/L y una precisión por debajo del 5%.

Tabla III.4.1. Preparación de los patrones de calibración

Concentración (mg/L)	0.0	0.2	0.4	1.0	2.0	5.0	Orden
mL Fe^{3+} (20 mg/L)	0.0	0.2	0.4	1.0	2.0	5.0	1
mL HAC/ AcNH_4	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	2
mL Hidroxilamina	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	3
mL Fenantrolina	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	4
mL H_2O Milli Q	16.2	16.0	15.8	15.2	14.2	11.2	5
mL final	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	6



Figura III.4.2. Patrones de calibración y espectrofotómetro SHIMADZU UVmini-1240

4.2.4. Análisis de las muestras

Los análisis químicos se realizaron en el Laboratorio Hydrosiences (UMR 5569) de la Universidad de Montpellier (Francia) y en el laboratorio de Geoquímica Ambiental del Departamento de Geología de la Universidad de Huelva.

El Fe^{2+} se analizó por fotometría a 510 nm (Rodier, 1996) con un espectrofotómetro SHIMADZU UVmini-1240 (Figura III.4.2). Anteriormente se realizaron las diluciones

oportunas de forma que la coloración que presente la muestra esté dentro del rango de color de los patrones de calibración preparados (Figura III.4.2).

Para determinar el contenido de Fe total por fotometría se reduce todo el Fe que contiene la muestra hasta Fe^{2+} con clorhidrato de hidroxilamina (100 g/L) a un pH adecuado (bufeada a pH 4.5 con tampón acético/acetato). Al Fe^{2+} reducido se le añade un volumen de solución de clorhidrato de fenantrolina al 0.5%(w/w) con el que forma un complejo naranja rojizo. El protocolo a seguir se encuentra recogido en la tabla III.4.2.

Las muestras así preparadas se dejan en reposo durante 30 minutos para asegurar que todo el Fe presente en la muestra se encuentra en forma de Fe ferroso. La coloración que adquiere la muestra debe estar comprendida dentro del rango de coloración de los patrones de la recta de calibración (Figura III.4.2). Transcurrido este tiempo se mide la absorbancia a 510 nm.

Tabla III.4.2. Preparación de las muestras para determinación del contenido de Fe total

Reactivo	Volumen en mL	Orden
HAc/AcNH ₄	1.0	1
Hidroxilamina	0.8	2
Fenantrolina	2.0	3
Muestra	Según dilución	4
H ₂ O Milli Q	Hasta 20 mL con agua milli Q	5

Además de esta metodología para el análisis de Fe(II) en las muestras de agua, se utilizaron medidas semicuantitativas in situ mediante varillas analíticas indicadoras de Fe(II) Merckoquant de 3 a 500 mg/L de rango. El análisis consiste en un método colorimétrico debido al color rojo intenso que el Fe(II) forma con la 2,2'-bipiridina.

5. ESTUDIO HIDROQUÍMICO DE PERFILES VERTICALES EN EMBALSES

5.1. PARÁMETROS FÍSICO-QUÍMICOS

Se han realizado seis perfiles verticales con el fin de estudiar las características físico-químicas del agua en los embalses del Sancho y Olivargas. Cuatro de estos perfiles se realizaron en el año 2004 y dos en el año 2005 (Tabla III.1.3). Para ello se utilizó una sonda multiparamétrica SEBA HYDROMETRIE KLL-Q (Figura III.5.1). Los parámetros determinados fueron: temperatura, conductividad eléctrica, pH, potencial redox y oxígeno disuelto (en % de saturación y en mg/L).

La conductividad eléctrica se determina mediante una célula de medición de 4 electrodos, con compensación de la temperatura a 25°C (precisión $\pm 0.5\%$ de la medida). La medida de pH se realiza mediante un electrodo combinado, con una precisión de 0.1 unidades de pH. El potencial redox se determina mediante un electrodo combinado y un electrodo de referencia de Ag/AgCl (precisión ± 2 mV). El oxígeno disuelto se mide mediante una célula de 2 electrodos, insensible a sulfitos (precisión 0.5% de la medida). Los electrodos fueron calibrados antes de realizar las medidas. Los valores de potencial redox obtenidos en campo (con un electrodo de referencia de Ag/AgCl) fueron corregidos para obtener el Eh, es decir el potencial redox que se obtendría con un electrodo de referencia de hidrógeno (Nordstrom y Wilde, 1998).

Los perfiles se realizaron junto a la cerrada de los embalses. La profundidad de los embalses varió de un muestreo a otro pero se encuentra en torno a 28 m en el embalse del Sancho y 33 m en el Olivargas. Las medidas se hicieron cada dos metros, aunque en las zonas de variaciones bruscas de los parámetros este espaciado se redujo a 0.5 ó 1 m.

5.2. MUESTRAS DE AGUA A DISTINTAS PROFUNDIDADES

En los perfiles realizados en marzo y septiembre de 2004 también se tomaron muestras de agua a distintas profundidades en ambos embalses mediante un toma-muestras provisto de cierre con envío de un testigo (Figura III.5.2).



Figura III.5.1. Muestreo perfiles verticales con sonda multi-paramétrica.



Figura III.5.2. Muestreador empleado en la toma de agua de los embalses a diferentes profundidades

En ellas se analizaron los cationes, mediante ICP-OES y los aniones, mediante cromatografía iónica. Dichos análisis se han realizado en los Servicios Centrales de Investigación de la Universidad de Huelva, usando la misma metodología que ha sido detallada en el apartado 2 de este mismo capítulo.

6. ANÁLISIS QUÍMICO Y MINERALÓGICO DE SEDIMENTOS

6.1. TOMA Y TRATAMIENTO DE LAS MUESTRAS

Las muestras de sedimentos procedentes de los embalses Olivargas y Sancho fueron tomadas en el muestreo realizado en octubre de 2004 con ayuda de una draga para sedimentos (Figura III.6.1). Estas muestras se tomaron junto a los diques de los embalses.

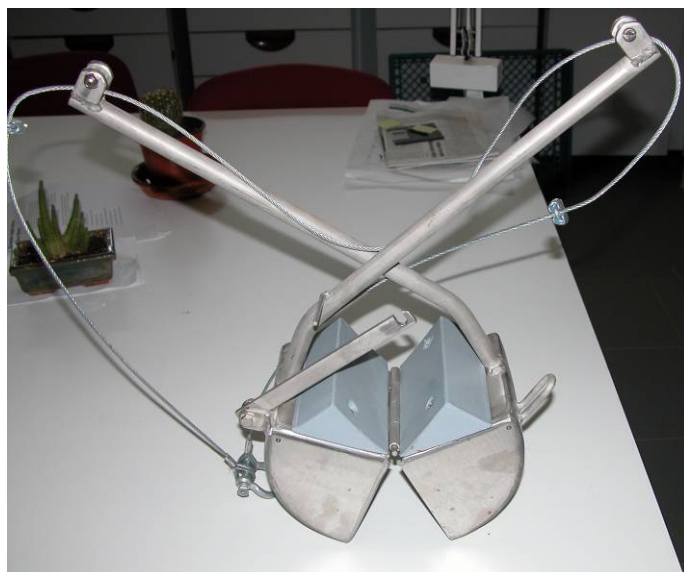


Figura III.6.1. Draga empleada en la toma de sedimentos

Todas las muestras fueron herméticamente cerradas y congeladas hasta su análisis. Una vez en el laboratorio, las cantidades de muestras necesarias para las distintas experiencias se tomaron dentro de una caja de guantes de atmósfera inerte. Inmediatamente después, la muestra original fue congelada de nuevo con objeto de que sufriera las menores alteraciones posibles hasta la finalización de los análisis.

La figura III.6.2 muestra un diagrama donde se resume el protocolo utilizado en el estudio de los sedimentos tomados de los embalses.

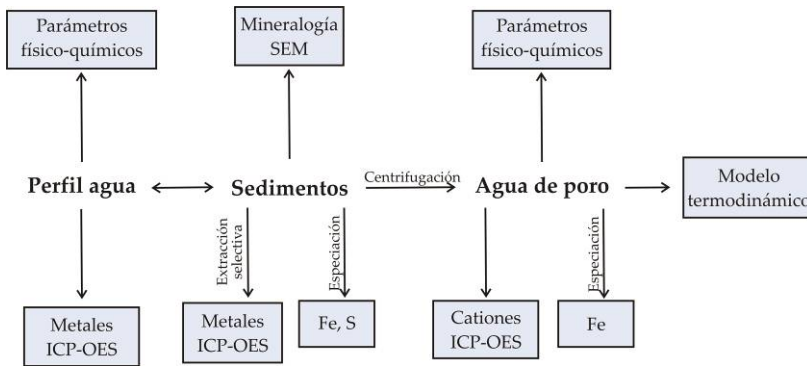


Figura III.6.2. Diagrama del protocolo seguido en el estudio de los sedimentos tomados en los embalses

6.2. EXTRACCIÓN SECUENCIAL

La secuencia usada está basada en el método CBR de la extracción secuencial en tres pasos (Rauret et al., 1999) a la que se le ha añadido un cuarto paso con agua regia. Los análisis fueron realizados en la Universidad de Newcastle Upon Tyne (Institute for Research on Environment and Sustainability, England).

6.2.1. Material y reactivos utilizados en el análisis

- Tubos de centrifuga de PTFE
- Agitador mecánico
- Centrifugador
- Agua milli-Q
- Ácido acético glacial
- Cloruro de hidroxilamina
- Ácido nítrico
- Peróxido de hidrógeno
- Acetato amónico
- Freeze-dryer (Figura III.6.3)
- Caja de guantes de atmósfera inerte
- Congelador a -80°C



Figura III.6.3. Freeze-Dryer para liofilización de las muestras

6.2.2. Preparación de las muestras

Se tomaron aproximadamente 10 g de sedimento húmedo con una espátula de plástico en recipientes de 60 mL de capacidad, los cuales fueron pesados sin tapadera con anterioridad. Una vez tomada la muestra fueron pesadas junto con los recipientes y posteriormente cerrados con parafina a la que se le hizo unos pequeños orificios. Las muestras de sedimentos fueron congeladas a -80°C durante 5 horas y posteriormente introducidas en un *freeze-dryer* (Figura III.6.3) durante 2 días. Finalmente fueron de nuevo pesados.

El sistema *freeze-dry* se basa en la congelación a -80°C de la muestra. Con un sistema al vacío se provoca el fenómeno de la liofilización, que consiste en el paso del estado líquido a vapor, sin fundir el líquido previamente y conservando las pequeñas partículas sólidas gracias a la prácticamente nula evaporación de éstos durante el proceso.

6.2.3. Preparación de disoluciones

Solución A (Ácido acético 0.11 molar): en un matraz aforado de 1 L de capacidad se añadieron 25 mL de ácido acético glacial y se enrasaron con agua destilada. De esta disolución se tomaron 250 mL y se llevó a 1 L con agua destilada.

Solución B (Cloruro de hidroxilamina 0.5 molar): Se disolvieron 34.75 g de cloruro de hidroxilamina en 400 mL de agua destilada. La disolución se transfirió a un matraz aforado de 1 L de capacidad y se añadió, mediante pipeta calibrada, 25 mL de una disolución 2 M de ácido nítrico. Finalmente se enrasó hasta 1 L con agua destilada. Esta disolución debe ser preparada el mismo día de su utilización.

Solución C (Peróxido de hidrógeno 300 mg/g): se usó peróxido de hidrógeno comercial a un pH estabilizado de 2 a 3.

Solución D (Acetato amónico 1.0 molar): Se disolvió 77.08 g de acetato amónico en 900 mL de agua destilada. El pH de la disolución se ajustó hasta 2 con ácido nítrico concentrado. Finalmente se enrasó hasta 1 L con agua destilada.

6.2.4. Procedimiento de la extracción secuencial

De las muestras secas se tomaron 0.5 g en tubos de centrífuga de 50 mL de capacidad. Los pasos seguidos fueron los siguientes:

Paso 1. Se añadió 20 mL de solución A a 0.5 g de sedimento seco en un tubo de centrífuga. Con el tubo cerrado, se mantuvo en agitación durante 16 horas a 30 rpm a temperatura ambiente. Una vez agitado se separó la fase extraíble del residuo mediante centrifugación a 3000 rpm durante 20 minutos. El líquido sobrenadante se decantó en botes de polipropileno y se almacenó a 4°C hasta su análisis. El residuo fue lavado por adición de 20 mL de agua

destilada agitando durante 15 minutos y centrifugando durante 20 minutos a 3000 rpm. El líquido sobrenadante se eliminó por decantación.

Paso 2. Se añadieron 20 mL de solución B fresca al tubo del residuo del paso 1. El residuo se resuspendió por agitación manual antes de ser tapado y agitado durante 16 horas a 30 rpm. Una vez separada la fase extraíble mediante centrifugación como en paso 1, se decantó el líquido sobrenadante y se guardó en refrigeración hasta su análisis. El residuo fue lavado con agua como en paso 1.

Paso 3. Se añadió 5 mL de solución C al residuo del paso 2 en pequeñas alícuotas para que no sufriera reacción violenta. Se cubrió el tubo ligeramente y se dejó digerir a temperatura ambiente durante 1 hora con ocasionales agitaciones manuales. Se continuó la digestión durante 1 hora a 85°C en un baño de agua. Pasado este tiempo se redujo el volumen a menos de 1.5 mL por calentamiento, repitiendo la operación una vez más. Finalmente se redujo el volumen a 0.5 mL y, una vez frío, se añadió 25 mL de solución D y se agitó durante 16 horas a temperatura ambiente. Se decantó como en pasos anteriores y se retuvo refrigerado hasta análisis.

Paso 4. Al residuo del paso 3 se añadió una mezcla de 5 ml de agua regia y se dejó digerir durante 24 horas a 70°C.

Finalmente todos los líquidos extraídos fueron analizados mediante ICP-OES en la Universidad de Newcastle Upon Tyne (UK) siguiendo el mismo método analítico descrito en el apartado 2.2.3 de este mismo capítulo.

6.3. DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS FÍSICO-QUÍMICOS, ANIONES Y CATIONES EN EL AGUA DE PORO

Dentro de una caja de guantes de atmósfera inerte, se tomó una porción de las muestras originales de sedimentos y se centrifugaron durante 20 minutos a 3000 rpm. El líquido sobrenadante fue extraído mediante una pipeta Pasteur y dividido en alícuotas para los diferentes análisis: pH, potencial rédox, alcalinidad, especies de Fe, cationes metálicos y aniones. Los parámetros físico-químicos fueron determinados mediante microelectrodos de pH y potencial rédox. La alcalinidad se determinó por valoración con ácido sulfúrico mediante microbureta. Los cationes fueron analizados mediante ICP-OES y los aniones mediante cromatografía iónica en la Universidad de Newcastle Upon Tyne (UK). Se siguieron los mismos métodos analíticos descritos en los apartados 2.2.2 y 2.2.3 de este mismo capítulo.

6.4. ESPECIES DE HIERRO DISUELTO EN EL AGUA DE PORO

El método utilizado está basado en la determinación de las especies de Fe(II)/Fe(III) en pequeños volúmenes de agua mediante espectrofotometría molecular usando como agente complejante ferrozina, una sal monosódica hidratada del ácido 3-(2-piridil)-5,6-difenil-1,2,4-triazina-p-p'-disulfónico (Viollier et al., 2000). Los análisis fueron realizados en la Universidad de Newcastle Upon Tyne (UK).

6.4.1. Material y reactivos utilizados en los análisis

- Ferrozina
- Cloruro de hidroxilamina
- Acetato amónico
- Ácido clorhídrico
- Hidróxido amónico
- Cloruro de hierro
- Agua destilada
- Espectrofotómetro

6.4.2. Preparación de disoluciones

Solución A. Disolución de ferrozina 0.01 M (97% pureza) preparada en una disolución de acetato amónico 0.1 M (99.9% de pureza).

Solución B. Cloruro de hidroxilamina 1.4 M preparada en una disolución de ácido clorhídrico 2 M.

Solución C. Disolución de acetato amónico 10 M ajustada a pH 9.5 con una solución de hidróxido amónico (28-30%).

Disolución estándar de 1000 mg/L de Fe(III). Para ello se pesaron 0.4827 g de cloruro de hierro y se disolvió en aproximadamente 50 mL de agua destilada. Se añadió 1.057 mL de ácido clorhídrico de calidad suprapur (30%) y se enrasó hasta 100 mL con agua destilada.

6.4.3. Preparación de la recta de calibración

Los estándares fueron preparados a partir de una disolución de 1000 mg/L de Fe(III) procedente de la disolución de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en HCl 10^{-2} molar. Se prepararon 6 disoluciones estándares de concentraciones 0.0, 0.2, 0.5, 1.0, 2.0 y 4.0 mg/L de Fe(III).

1. Se tomaron 1 mL de estandar y se añadieron a 100 μL de disolución A. De esta disolución se tomaron 800 μL y se le añadió 150 μL de disolución B.

2. Pasados 10 minutos para asegurar que todo el Fe(III) ha sido reducido, se añadió 50 μ L de disolución C a la mezcla.
3. Se midió la absorbancia a 562 nm.

6.4.4. Análisis de las muestras

Para determinar el Fe(II) en el agua de muestra se añadió 1 mL de muestra a 100 μ L de disolución A y 50 μ L de disolución C. Se midió la absorbancia a 562 nm. Para corregir el factor de dilución de los estándares se multiplica el resultado por 0.8.

6.5. DETERMINACIÓN DE ESPECIES DE Fe(III) AMORFO EN LOS SEDIMENTOS

Para esta determinación se utilizó el método basado en la extracción de especies de Fe(III) en los sedimentos usando como agente extractante una sal ascórbica (Kostka y Luther, 1994), el cual forma complejo con los óxidos de Fe(III) amorfos a un pH de 8. Una vez extraídas las fases de Fe(III), se reducen hasta Fe(II) con cloruro de hidroxilamina y se mide la absorbancia a 562 nm usando ferrozina como complejante coloreado.

6.5.1. Preparación de reactivos:

- Extractante ascórbico: Se preparó una disolución de acetato trisódico 0.17 molar preparada en una disolución de bicarbonato sódico 0.6 molar. Esta disolución fue aireada con N_2 y posteriormente se añadió 4 g/L de ácido L-ascórbico. Finalmente se ajustó la disolución a pH=8.
- Solución A: Se preparó una disolución de 12 g/L de HEPES y NH_3ClOH 0.0144M. Finalmente la disolución fue ajustada a pH=7. El HEPES es un buffer libre de ácidos de fórmula empírica $C_8H_{18}N_2O_4S$.
- Solución B: Se preparó una disolución de ferrozina 0.002 M y HEPES 0.05 M. La disolución resultante fue ajustada a pH=7.
- Solución de ferrozina 0.1 M.

6.5.2. Preparación de la recta de calibración

Los estándares se prepararon a partir de una disolución de 1000 mg/L de Fe(III) procedente de la disolución de $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ en HCl 10^{-2} M. Se prepararon 5 disoluciones estándares de 0, 15, 30, 70 y 140 mg/L de Fe(III).

1. Se añadieron 5 mL de la solución A a 100 μ L de cada estándar y se dejaron reaccionar durante 20 minutos.
2. A 1 mL de la mezcla anterior se le añadió 100 μ L de la solución de ferrozina y se dejó reaccionar durante 30 minutos.
3. Se midió la absorbancia a 562 nm.

6.5.3. Análisis de las muestras

Dentro de una caja de guantes de atmósfera inerte se tomaron aproximadamente 1 g de sedimento fresco en tubos de centrífuga de 50 mL, previamente pesados. 10 mL del extractante ascórbico se añadieron a los tubos con las muestras. Los tubos de centrífuga fueron cerrados antes de sacar las muestras de la caja de guantes. La mezcla fue agitada durante 24 horas a 225 rpm a temperatura ambiente. Pasado este tiempo se centrifugó durante 5 minutos a 2000 rpm y se tomaron 50 μ L del líquido sobrenadante al que se le añadió 2.5 mL de la solución B. Se dejó reaccionar durante 30 minutos y se filtró la solución a través de un filtro de 0.2 μ m de tamaño de poro. La absorbancia del filtrado fue mediada a 562 nm. El resultado obtenido debe ser multiplicado por el factor de dilución, que en este caso fue de 51.

6.6. ESPECIES DE AZUFRE REDUCIDO EN LOS SEDIMENTOS

En esta determinación se pretende analizar y distinguir las especies de azufre reducido que se presenten en los sedimentos anaeróbicos recogidos en los embalses. Las especies de azufre reducido analizadas han sido el azufre elemental (SE), azufre ácido volátil (SAV) y el azufre pirítico (SP), basado en la metodología propuesta por Duan et al. (1997).

6.6.1. Reactivos y material necesario

- Acetato de zinc
- Metanol
- HCl concentrado
- $\text{CrCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- Zn en pastillas
- Botes con tapón de goma
- Gomillas
- CuCl_2
- $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
- EDTA
- Murexide indicador

- Tubos de centrifuga
- Centrifugadora
- Freeze and dry (Figura III.6.3)
- Agitador
- Rotavapor (Figura III.6.4)
- Aparato destilador (Figura III.6.6)
- Circuito de refrigeración de agua
- Bureta
- Corriente de gas N₂

6.6.2. Preparación de disoluciones

- Disolución de acetato de zinc en agua al 20% (w/v)
- Diclorometano (DCM)
- HCl concentrado
- Disolución de Cr(II): Se prepara una disolución 1 M de CrCl₃•2H₂O en HCl 1M. Una vez preparado se reduce el Cr(III) hasta Cr(II) añadiendo a la disolución varias pastillas de Zn metálico. Se colocó un tapón de goma en la boca del recipiente ayudado con una gomilla de manera que deje salir el H₂ que se desprende en la reacción. Cuando la disolución toma color azul, todo el cromo habrá sido reducido.
- Disolución de trampa de sulfuros: Disolución 0.1 M de CuCl₂ en agua
- Estandarización del agente valorante: Disolución 0.05 M de CuSO₄•5H₂O
- Agente valorante: Disolución 0.10 M de EDTA
- Indicador de la valoración: Disolución de 10 g/L de Murexide en agua

6.6.3. Procedimiento

Dentro de una caja de guantes de atmósfera inerte se tomaron las muestras en tubos de centrifuga previamente pesados. Se añadieron 5 mL de ZnAcO (20% w/v) también pesados (peso medio de tres medidas de 5 mL de ZnAcO = 5.4826 g).

Análisis de azufre elemental.

Las muestras, junto con el acetato de zinc, se dejaron durante 2 horas en congelación a una temperatura de -80°C y posteriormente se introdujeron en un aparato *freeze-dryer* (Figura III.6.3) durante 24 horas. Una vez que la muestra ha sido liofilizada se pesó el tubo con la muestra y se añadieron 20 mL de DCM, dejándolo en agitación a 30 rpm durante 24 horas. Pasado este tiempo se centrifugó la muestra a 3000 rpm durante 5 minutos. El líquido sobrenadante, de color amarillo, se decantó en un matraz de destilación. El residuo se lavó varias veces con porciones de 20 mL de DCM y se volvió a centrifugar hasta que el color amarillo del sobrenadante desapareció. El residuo se reservó para posteriores análisis.

El líquido sobrenadante, junto con los de limpieza, fue llevado a casi sequedad con un rotavapor (Figura III.6.4). El residuo obtenido en el rotavapor se colocó en el matraz A del destilador (Figura III.6.5) con una palomita agitadora. En el matraz B del destilador (Figura III.6.5) se añadieron 30 mL de disolución de CuCl_2 0.1 M, y 20 mL de esta misma disolución al matraz C (Figura III.6.5). Una vez que el aparato destilador (Figura III.6.6) ha sido sellado, se abrió el circuito de refrigeración y de N_2 . Después de esperar 5 minutos hasta que todo el circuito esté libre de oxígeno, se empezó a calentar la muestra en agitación. Con ayuda de una jeringa, se añadió a la muestra 2 mL de HCl concentrado y 10 mL de Cr(II) a través del tapón de goma del matraz A, y se dejó reaccionar durante 1 hora. Finalizada la reacción, los residuos de CuS que han precipitado en ambas trampas (matraces B y C de la figura III.6.5) fueron filtradas a través de un filtro de 0.2 μm de tamaño de poro. Ambos filtrados fueron valorados con EDTA 0.1 M previamente estandarizado con $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.



Figura III.6.4. Rotavapor utilizado en el análisis de azufre elemental

Análisis de sulfuros volátiles en ácidos.

El residuo sólido guardado y lavado con DCM en el apartado del análisis de azufre elemental, se colocó en el matraz A del destilador (Figura III.6.5). A las trampas de sulfuros se les añadieron los mismos volúmenes de CuCl_2 0.1 M que en el paso anterior. Después de eliminar el oxígeno del circuito del destilador con N_2 y abrir el circuito de refrigeración, se añadió a la muestra 3 mL de HCl concentrado con ayuda de una jeringa y se dejó reaccionar a temperatura ambiente y en agitación durante 1 hora. Finalizada la reacción se filtraron los precipitados de CuS obtenidos en ambas trampas y se valoraron los filtrados con EDTA 0.1 M igual que en el paso del análisis de azufre elemental.

Análisis de sulfuro pirítico.

Al residuo restante en el matraz A (Figura III.6.5) después de la realización del análisis de azufre volátil, se le añadió 20 mL de CrCl_2 . Una vez recargadas las trampas de sulfuros como en las etapas anteriores, y abiertos los circuitos de refrigeración y N_2 , se dejó reaccionar con calor y en agitación durante 1 hora. Finalizada la reacción se filtraron los precipitados de CuS obtenidos en ambas trampas y se valoraron los filtrados con EDTA 0.1M igual que en los pasos anteriores.

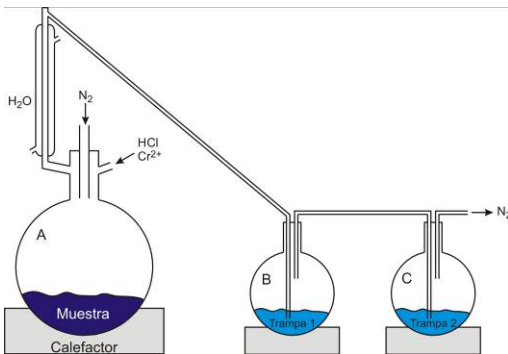


Figura III.6.5. Diagrama del destilador usado en el análisis de las especies reducidas de azufre



Figura III.6.6. Aparato destilador usado en el análisis de las especies reducidas de azufre

6.7. ANÁLISIS MINERALÓGICO MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

Esta técnica ha permitido la caracterización química preliminar de las fases minerales mayoritarias y el estudio microtextural de las muestras de sedimentos tratadas. El modelo del microscopio electrónico de barrido empleado es JMS-5410 Jeol equipado con un microanalizador Link Oxford (Figura III.6.7). Los análisis y microfotografías se han realizado en los Servicios Centrales de Investigación de la Universidad de Huelva.

El tratamiento de las muestras consistió en suspender manualmente una porción de sedimento fresco en un vaso de precipitado con agua. Por decantación se eliminaron los sólidos menos pesados suspendidos en el líquido. Este procedimiento se realizó varias veces hasta obtener un residuo difícilmente suspendible en agua. Con ayuda de una pipeta Pasteur se colocó una porción del residuo en una lámina de vidrio y se dejó secar en desecador hasta su caracterización mineralógica.

Para dicha caracterización se realizaron análisis cualitativos y semicuantitativos con un espectrómetro de dispersión de energía (EDS), empleando un voltaje de aceleración de

electrones de 20 Kv y los siguientes patrones: Jadeita (Na), Corindón (Al), $ScPO_4$ (P), Barita (S), Ortosa (K), Titanio (Ti), Hierro (Fe), InAs (As), Estaño (Sn), Antimonio (Sb), PbTe (Pb), KCl (Cl), Plata (Ag), Wollastonita (Si, Ca).



Figura III.6.7. Microscopio electrónico de barrido, modelo JEOL JSM-5410

7. MEDIDAS DE CAUDAL EN LOS CURSOS FLUVIALES

Los datos de caudal fueron determinados a partir de métodos convencionales mediante la medida de la velocidad del flujo de agua, usando el molinete digital FLOW PROBE GLOBAL WATER Modelo FP1001 (Figura III.7.1), y midiendo la sección del curso de agua en el mismo punto.



Figura III.7.1. Medidas de caudal en los cursos fluviales

8. TRATAMIENTO DE DATOS

Una vez adquirido los datos a partir de las medidas de campo y de laboratorio se procedió al tratamiento de los mismos a través soportes informáticos que nos permite llevar a cabo tanto el almacenamiento de los mismos a través de una base de datos, como estudios estadísticos, gráficos, de modelación, etc. En cualquier caso, la primera fase a seguir en cualquier tratamiento que conlleve una base de datos es la de verificar la fiabilidad de los mismos.

Para comprobar la calidad y fiabilidad de los datos obtenidos en el análisis químico de las muestras, se estimó el error obtenido a partir del balance iónico. Normalmente suele existir una diferencia entre la suma de aniones y cationes en meq/L, debido a los errores acumulados en cada una de las determinaciones individuales. El error de un balance iónico viene dado, según Custodio y Llamas (1996), por la ecuación III.8.1. En este trabajo se ha aceptando como error máximo un valor del 20% para las aguas afectadas (en las que el único anión determinado fue el sulfato) y un máximo del 10% para el caso de las aguas no afectadas por AMD. Todos los análisis con un error superior al indicado fueron desestimados para el tratamiento de los datos.

$$\text{Error(\%)} = 200 * (\Sigma \text{cationes} - \Sigma \text{aniones}) / (\Sigma \text{cationes} + \Sigma \text{aniones}) \quad (\text{III.8.1})$$

Los análisis gráficos y estadísticos han sido realizados usando diversos soportes informáticos como KaleidaGraph (v. 3.5) OriginPro (v. 75), Statgraphics (v. 5.1), SigmaPlot (v. 9.1) y XLSTAT-pro (v. 5.1). Los análisis de interpretación y comparación de la calidad del agua, así como los análisis hidroquímicos (diagramas Piper, Stiff, etc.) han sido elaborados a través del programa AquaChem (v. 3.7). La modelación hidrogeoquímica el cálculo de los potenciales rédox teóricos, actividades, especiación química de las especies disueltas e índices de saturación de las fases minerales han sido determinados mediante el programa de modelación termodinámica PHREEQC v.2.1 (Parkhurst y Appelo, 1999) usando las bases de datos MINTEQA2 (Allison et al., 1990) y WATERQ4F (Ball y Nordstrom, 1991). Como sistema de información geográfica y realización de mapas se ha usado el programa ArcGis v.9.

CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIONES



Filón Sur (Tharsis)

1. Distribución espacial de la contaminación en la cuenca del Odiel	90
2. Características hidroquímicas de la cuenca del Odiel	153
3. Variaciones estacionales de la contaminación en la cuenca del río Odiel	196
4. Especies de As en los cursos afectados por drenajes ácidos de mina	229
5. Procesos de atenuación de la contaminación en embalses afectados por AMD	262

1. DISTRIBUCION ESPACIAL DE LA CONTAMINACIÓN EN LA CUENCA DEL ODIEL

Este capítulo se ha dividido en tres apartados correspondientes a las tres subcuencas que componen la del Odiel: subcuenca del río Oraque, subcuenca de la riera del Meca y subcuenca del Odiel (Figura IV.1.1). En cada una de ellas se describen las características hidroquímicas de los arroyos, embalses, y lixiviados de las minas que las afectan.

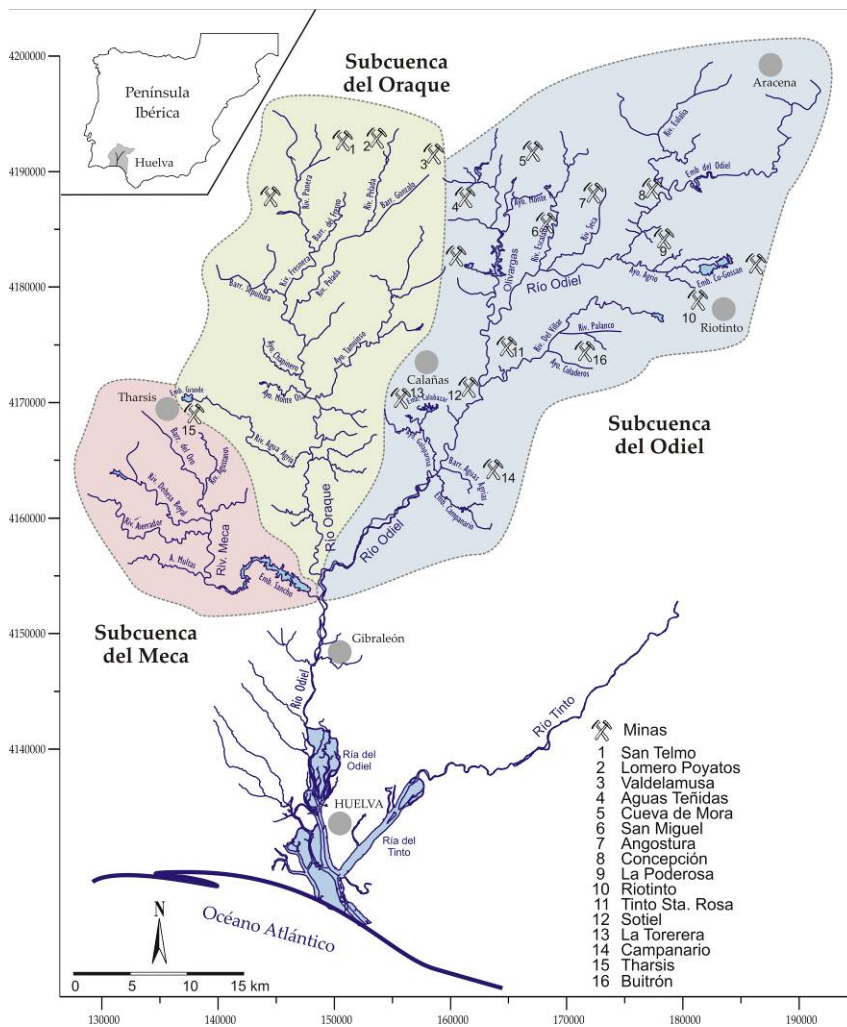


Figura IV.1.1. Mapa esquemático de la red fluvial de la cuenca del río Odiel y ubicación de las principales minas

Por otro lado, con ayuda del programa informático de información geográfica ArcGis v.9., se ha realizado una estimación de la longitud de cursos afectados por drenajes ácidos de mina de cada subcuenca y de la totalidad de la cuenca del Odiel.

Los datos analíticos que se exponen en este capítulo son el resultado del promedio simple de los parámetros analizados en las muestras tomadas en cada punto de muestreo. Los resultados de cada punto, a los que en ocasiones se van a hacer referencia, se encuentran recogidos en la tabla A.1.1 del anexo A1.

1.1. SUBCUENCA DEL RÍO ORAQUE

El río Oraque es el afluente más importante del Odiel. Nace en el Paraje Natural de la Sierra de la Pelada y desemboca en el margen derecho del río Odiel (Figura IV.1.2).

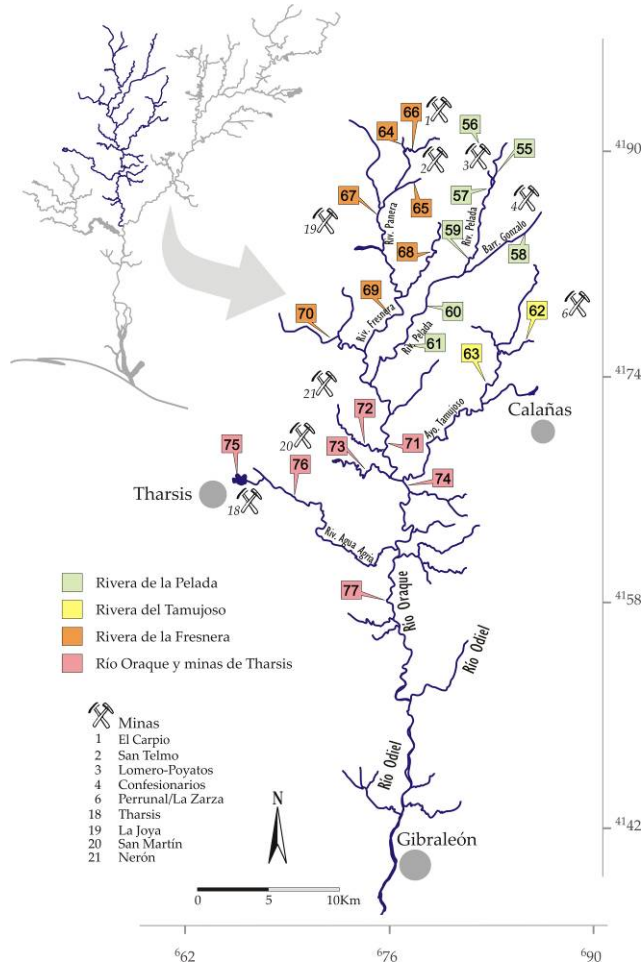


Figura IV.1.2. Puntos de muestreo en la cuenca del río Oraque

Su curso principal tiene una longitud próxima a 36 km y su cuenca una superficie de 612 km²

Sus afluentes principales son la rivera de la Pelada, Rivera de la Fresnera y Rivera de la Panera, en su parte más septentrional. Todos estos arroyos se unen a la rivera del Tamujoso a partir de donde toma entidad el río Oraque. Los arroyos Cascabelero, Chapinero y Aguas Agrias, junto con otros de menor entidad, componen la totalidad de la cuenca, sumando un conjunto de 357 kilómetros de cursos fluviales.

Los arroyos mencionados se encuentran en mayor o menor medida contaminados por los lixiviados ácidos de las minas de El Carpio, San Telmo, Lomero-Poyatos, Confesionarios y Tharsis, entre otras. Estos lixiviados provocan que gran parte de la cuenca del Oraque se encuentre afectado por AMD, incluyendo la totalidad del curso principal del río. En la figura IV.1.2 se ubican los puntos de muestreo estudiados en esta cuenca, agrupados por los sectores que a continuación se describen.

1.1.1. Rivera de la Pelada. Puntos S55/S61

Las muestras estudiadas en este sector fueron tomadas a lo largo de la Rivera de la Pelada y el Barranco de Gonzalo, afectados por los lixiviados de las minas de Lomero Poyatos y Confesionarios respectivamente (Figura IV.1.3). Los valores medios y las desviaciones estándar de los parámetros analizados en estos puntos se recogen en la tabla IV.1.1.

La mina de Lomero-Poyatos se encuentra al norte de la faja pirítica onubense, entre los municipios de Cortegana y El Cerro del Andévalo. Caracterizada por una litología de tobas ácidas presenta mineralizaciones principalmente de pirita, calcopirita, galena y blenda. Desde 1859 a 1960 se extrajeron hasta un total de 1568 toneladas de pirita (Pinedo Vara, 1963). La explotación fue abandonada en 1985.

Los lixiviados que surgen de sus instalaciones llegan hasta la Rivera de la Pelada a través de dos efluentes que convergen con la rivera en dos puntos. La rivera de la Pelada antes de los vertidos (punto S55) presenta unos valores de pH y conductividad (6.4 y 145 μ S/cm respectivamente) propias de aguas naturales, con facies hidroquímica mixta mixta. En la Figura IV.1.4 se observa cómo uno de los vertidos de la mina deteriora la calidad de las aguas del arroyo.

Los lixiviados de Lomero Poyatos (S56) presentan conductividades de 4 mS/cm y un valor de pH de 2.9. Los contenidos contaminantes son muy altos, 3000 mg/L de sulfatos, 266 mg/L de Fe, 58 mg/L de Al y elevadas concentraciones de metales como As, Co, Li, Pb y Sn (Tabla IV.1.1). A partir de este vertido las aguas de La Pelada adquieren una conductividad de 0.5 mS/cm, 3.7 de pH y contenidos en sulfatos, hierro y aluminio de 283, 24 y 6 mg/L respectivamente (S57).

Aproximadamente a medio kilómetro aguas abajo de este punto converge el segundo arroyo con lixiviados de las minas de Lomero-Poyatos. Como consecuencia la calidad del agua empeora (S59), aumentando el contenido en la mayoría de los elementos (Tabla IV.1.1)

aunque disminuye significativamente la concentración de Fe debido a la abundancia de precipitados que se observan a lo largo de su cauce.

Tabla IV.1.1. Valores medios y desviaciones estándar de los parámetros analizados en la rivera de la Pelada

	S55	S56	S57	S58		S59		S60	S61	
				Media	D.E.	Media	D.E.		Media	D.E.
N	1	1	1	6		6		1	10	
pH	6.40	2.93	3.65	2.67	0.36	3.51	0.52	2.93	3.35	0.39
Eh (mV)	n.d.	n.d.	n.d.	693	28	654	53	n.d.	659	40
CE ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	145	4120	533	4093	2760	886	531	1264	1119	483
Q (L/s)	n.d.	n.d.	n.d.	337	766	459	1015	n.d.	7	
Al (mg/L)	<l.d.	58.5	6.14	282	306	11.4	13.4	40.1	26.7	23.4
As ($\mu\text{g}/\text{L}$)	<l.d.	149	20.3	72.5	80.0	5.15	10.9	4.55	<l.d.	4.25
Be ($\mu\text{g}/\text{L}$)	<l.d.	<l.d.	<l.d.	3.50	5.55	<l.d.	0.58	<l.d.	<l.d.	0.13
Cd ($\mu\text{g}/\text{L}$)	<l.d.	36.4	8.18	110	140	6.76	10.0	19.4	5.28	8.52
Co ($\mu\text{g}/\text{L}$)	8.83	123	20.3	1245	1325	22.4	30.6	176	119	93.1
Cr ($\mu\text{g}/\text{L}$)	<l.d.	20.1	<l.d.	36.9	47.3	3.14	5.05	4.73	3.05	2.61
Cu (mg/L)	<l.d.	0.48	0.39	1.18	1.36	0.53	0.56	0.41	0.22	0.16
Fe (mg/L)	<l.d.	266	24.4	1121	1480	5.91	3.19	136	30.3	59.7
Li ($\mu\text{g}/\text{L}$)	15.3	129	19.2	131	148	23.1	28.8	27.6	24.0	9.11
Mn (mg/L)	<l.d.	9.24	0.76	10.4	10.6	1.66	2.41	1.85	1.88	1.15
Mo ($\mu\text{g}/\text{L}$)	<l.d.	21.3	<l.d.	52.5	62.9	<l.d.	4.80	<l.d.	<l.d.	3.89
Ni ($\mu\text{g}/\text{L}$)	<l.d.	61.4	10.2	91.3	104	13.1	22.2	20.6	15.4	10.6
Pb ($\mu\text{g}/\text{L}$)	13.1	358	46.4	151	182	90.5	126	26.6	39.1	57.1
Sb ($\mu\text{g}/\text{L}$)	<l.d.	<l.d.	<l.d.	110	129	5.21	6.70	<l.d.	5.71	4.02
Se ($\mu\text{g}/\text{L}$)	<l.d.	<l.d.	<l.d.	136	190	5.15	6.37	40.0	6.64	8.69
Si (mg/L)	0.23	7.13	3.14	12.0	14.7	5.94	3.18	4.21	9.04	5.19
Sn ($\mu\text{g}/\text{L}$)	37.3	308	37.1	71.8	102	<l.d.	3.35	39.7	12.5	16.7
Sr ($\mu\text{g}/\text{L}$)	48.0	24203	82.7	203	200	162	191	97.1	123	39.0
Zn (mg/L)	<l.d.	12.5	1.59	1.45	1.75	3.19	4.51	1.17	0.88	0.39
HCO ₃ (mg/L)	70.0	n.d.	n.d.	n.d.		n.d.		n.d.	n.d.	
SO ₄ (mg/L)	38.4	2981	283	4931	5394	454	606	789	557	355

D.E.: Desviación estándar; N: número de muestras; <l.d.: por debajo del límite de detección; nd: no determinado

Siguiendo la Ribera de la Pelada aguas abajo se halla el punto de observación S60, situado en el puente de la carretera local que une San Telmo con El Cerro del Andévalo; sus aguas presentan valores de conductividad de 1300 $\mu\text{S}/\text{cm}$ y 2.9 de pH. La concentración de elementos contaminantes aumenta con respecto a la muestra anterior debido al vertido de la mina Confesionarios, que llega a la Rivera de la Pelada a través del Barranco Gonzalo (S58).

La mina de Confesionarios se localiza en Valdelamusa, en el término municipal de Cortegana. La principal labor desarrollada en esta mina fue la extracción de piritita a cielo abierto. Solo durante los años 1885 a 1888 se extrajeron hasta 177100 toneladas de mineral, lo que indica la gran actividad en esta mina. Los lixividos que se generan son altamente contaminantes. Los bajos valores de pH y alta conductividad eléctrica que posee este vertido (S58, Tabla IV.1.1) son un indicativo de la gran cantidad de elementos que lleva en disolución. Máximos de hasta 4 g/L de Fe, 760 mg/L de Al, 3.3 mg/L de Co, 6 mg/L de Se y 14 g/L de sulfatos se han determinado en dicho arroyo. Por el contrario, sorprende la baja

concentración en Cu disuelto (máximo de 4 mg/L) posiblemente debido a la escasa ley en cobre que caracteriza a los sulfuros en esta masa (Pinedo Vara, 1963).

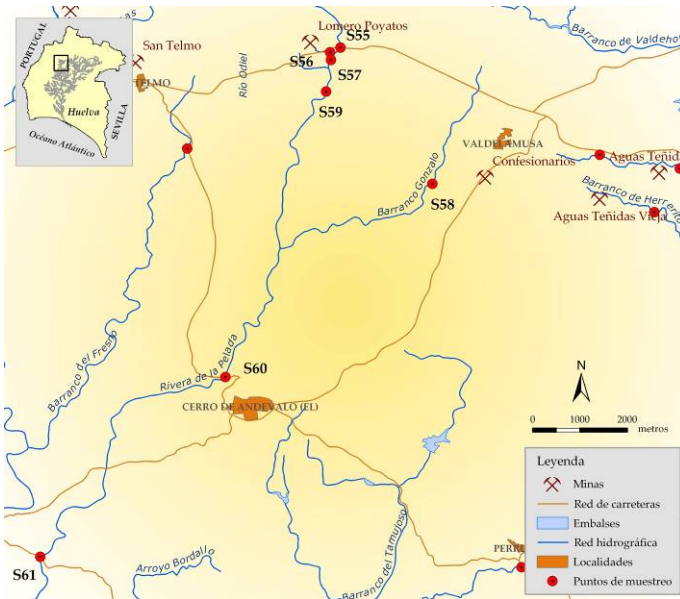


Figura IV.1.3. Mapa entorno rivera de la Pelada



Figura IV.1.4. Unión de los lixiviados procedentes de la mina Lomero Poyatos con las aguas naturales de la rivera de la Pelada

Poco después de la confluencia con los vertidos de Valdelamusa, a la altura del puente que une la carretera de Calañas con Cabezas Rubias, (S61), disminuye el nivel de contaminación de la rivera de la Pelada.

La gráfica de la figura IV.1.5 muestra la evolución de los contaminantes a lo largo de este arroyo. La mayoría de los metales representados en el punto S55 corresponden con el límite

de detección. La reducción en los niveles de contaminación en el punto S61 se debe principalmente a procesos de precipitación de óxidos de Fe y la coprecipitación y adsorción de metales. Esto se pone de manifiesto comparando el fuerte descenso en la concentración de Fe en relación a la disminución de sulfatos.

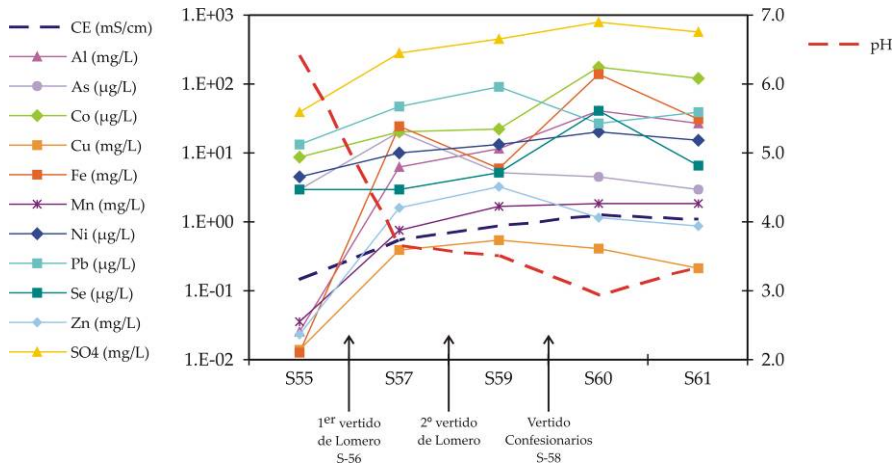


Figura IV.1.5. Evolución de los parámetros medidos a lo largo de la Rivera de la Pelada

Por el contrario, el Pb aumenta levemente su concentración. Esto puede ser debido a las variaciones estacionales, de manera que el promedio de todas las muestras tomadas en un mismo punto puede verse incrementado con respecto a otro punto donde el número de muestras analizadas es menor. Este es el caso del punto S60, donde se ha tomado una única muestra, y del punto S61, donde el promedio se ha realizado a partir de los resultados obtenidos en diez muestras.

1.1.2. Arroyo del Tamujoso. Puntos S62 / S63

El arroyo del Tamujoso nace en el paraje conocido como el Muteral. Posee una cuenca de 113 km² de superficie, por lo que se trata de un arroyo permanente la mayor parte del año. En torno a la mitad de su longitud, el arroyo del Tamujoso queda afectado por las minas de Perrunal (Figura IV.1.6). En la tabla IV.1.2 se muestran los valores medios y desviaciones estándar de los parámetros analizados en los dos puntos estudiados. Los lixiviados de la mina Perrunal (S62) fueron muestreados en la carretera local que une los municipios de Calañas y el Cerro del Andévalo.

En las minas de Perrunal se mantuvieron hasta 1960 las explotaciones de piritita y calcopiritita, además de blenda, galena, arsenopiritita y otros sulfuros complejos mediante trabajos de interior. El total de la producción de mineral desde 1901 hasta 1960 fue mayor de 7 millones de toneladas (Pinedo Vara, 1963). En sus lixiviados se han determinado concentraciones

máximas de 380 mg/L de Al, 1900 mg/L de Fe y 9 g/L de sulfatos, además de altos contenidos en elementos tóxicos tales como Co (1.5 mg/L), Se (6 mg/L), Li (1.3 mg/L), Ni (1.2 mg/L), Pb (2.2 mg/L) y As (1.3 mg/L).

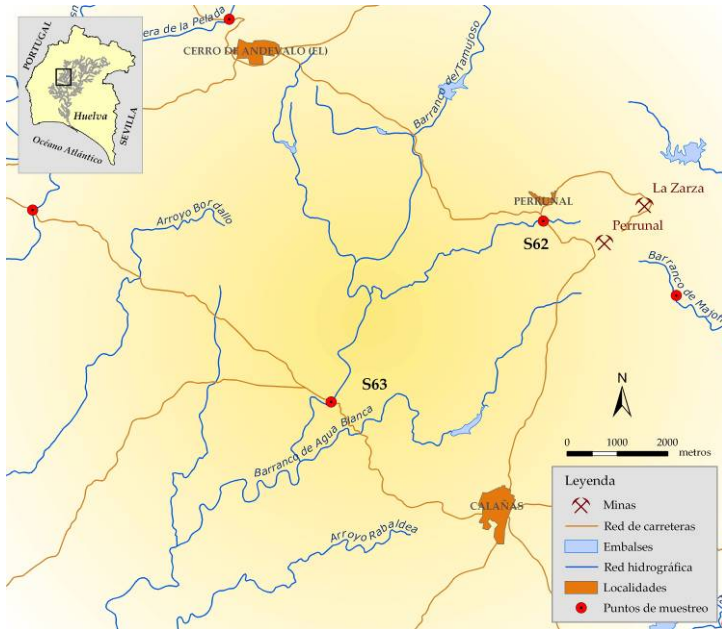


Figura IV.1.6. Mapa entorno arroyo del Tamujoso

Tabla IV.1.2. Valores medios y desviaciones estándar en el entorno del arroyo del Tamujoso

	S62		S63			S62		S63	
	Media	D.E.	Media	D.E.		Media	D.E.	Media	D.E.
N	7		7		Li (µg/L)	556	448	25.5	23.7
pH	2.65	0.33	4.94	0.83	Mg (mg/L)	231	171	18.4	11.6
Eh (mV)	681	51	459	148	Mn (mg/L)	52.3	36.4	2.03	2.16
CE (µS/cm)	5060	2595	468	296	Mo (µg/L)	43.4	40.8	<l.d.	1.58
Q (L/s)	7	11	20		Na (mg/L)	31.7	32.0	19.4	6.39
Al (mg/L)	176	131	4.41	7.60	Ni (µg/L)	660	438	27.4	27.8
As (µg/L)	302	476	<l.d.	1.68	Pb (µg/L)	463	790	20.3	27.1
Be (µg/L)	17.2	15.9	<l.d.	0.59	Sb (µg/L)	97.5	93.5	<l.d.	3.85
Ca (mg/L)	199	137	27.4	17.0	Se (µg/L)	112	110	<l.d.	6.86
Cd (µg/L)	146	99.1	3.96	6.71	Si (mg/L)	22.5	24.1	4.24	5.83
Co (µg/L)	813	537	34.7	32.4	Sn (µg/L)	50.8	52.7	12.9	18.5
Cr (µg/L)	29.7	28.2	<l.d.	0.58	Sr (µg/L)	199	99.0	98.3	42.6
Cu (mg/L)	12.0	6.59	0.37	0.44	Zn (mg/L)	27.1	20.3	0.83	0.97
Fe (mg/L)	887	690	0.25	0.39	HCO ₃ (mg/L)	n.d.		8.57	10.9
K (mg/L)	2.50	2.46	1.32	0.40	SO ₄ (mg/L)	4701	3339	201	163

D.E.: Desviación estándar; N: número de muestras; <l.d.: por debajo del límite de detección; nd: no determinado

A pesar del alto grado de contaminación de los lixiviados de la mina de Perrunal, el arroyo del Tamujoso no presenta una elevada afección a la altura de la carretera comarcal 421, que

une las localidades de Calañas y Villanueva de las Cruces (S63). Presenta valores medios de pH en torno a 5 y conductividades eléctricas que no exceden de 1 mS/cm (incluso en los meses de menores precipitaciones), debido principalmente a los efectos de dilución causados por el elevado caudal de su cuenca en relación al del vertido.

1.1.3. Rivera de la Fresnera. Puntos S64 / S70

Las muestras estudiadas en este apartado corresponden a los arroyos ubicados más al noroeste de la cuenca del Oraque (Figura IV.1.2 y IV.1.7). Los valores medios y desviaciones estándar de las muestras pertenecientes a este sector se recogen en la tabla IV.1.3.

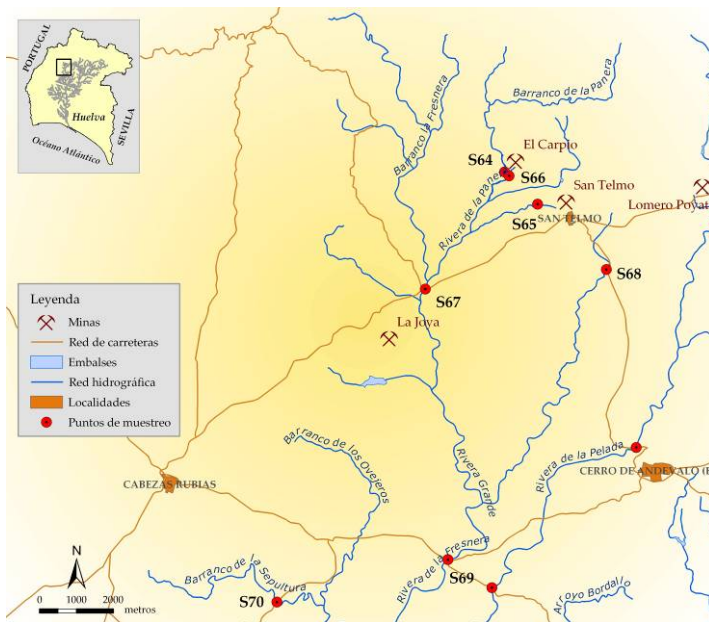


Figura IV.1.7. Mapa entomo rivera de la Fresnera

La rivera de la Panera se encuentra afectada por la mina de El Carpio prácticamente desde su cabecera (S64). El Carpio es una antigua mina de interior cuyas piritas y calcopiritas fueron explotadas hasta 1922. Se tiene constancia de que se produjeron más de 550000 toneladas de mineral entre los años 1860 y 1921 (Pinedo Vara, 1963). Sus lixiviados (S66) convergen en la rivera de la Panera con un pH de 2.4, 3.4 g/L de sulfatos y elevadas concentraciones de metales, como Fe (205 mg/L) (Tabla IV.1.3).

Situada al este de la mina de El Carpio se encuentra la gran mina de San Telmo, donde se han explotado varias masas de sulfuros para el aprovechamiento de piritita, blenda, calcopiritita, etc., lo que ha generado una gran corta inundada y multitud de escombreras. Se

estima que sólo en el siglo XIX (desde 1859 a 1888) se extrajeron 472000 toneladas de mineral, mientras que en el siglo XX (desde 1901 a 1960) la producción fue entorno a 1.3 millones de toneladas (Pinedo Vara, 1963). En estas instalaciones se produce un lixiviado altamente contaminante (S65, Figura IV.1.8) en el que se ha analizado hasta un máximo de 1.7 g/L de Fe, 680 mg/L de Al, 129 mg/L de Cu, 330 mg/L de Zn, 14 g/L de sulfatos, y elevados valores de otros elementos tales como 3.1 mg/L de Co, 1.8 mg/L de Ni, 2 mg/L de Pb, 0.8 mg/L de Cd y 1.3 mg/L de As. Estos lixiviados se incorporan a la rivera de la Panera a través del Barranco de Aguas Agrias, y provocan la mayor parte de la contaminación que posee la cuenca del Oraque en su parte más septentrional (Sarmiento et al., 2005b).

Tabla IV.1.3. Valores medios y desviaciones estándar en el entorno de la rivera de la Panera

	S64		S65		S66		S67		S68		S69		S70
	Media	D.E.	Media	D.E.	Media	D.E.	Media	D.E.	Media	D.E.	Media	D.E.	
N	1	11	1	2	1	2	1	9	1				1
pH	4.08	2.64	0.19	2.38	2.69	0.24	6.45	3.11	0.45	7.48			
Eh (mV)	n.d.	662	23	n.d.	753		n.d.	715	43	n.d.			
CE (µS/cm)	364	7976	3246	4950	3837	2650	257	1632	702	388			
Q (L/s)	n.d.	83	136	n.d.	n.d.		n.d.	40		n.d.			
Al (mg/L)	2.26	338	212	210	115	74.0	<l.d.	35.8	19.9	<l.d.			
As (µg/L)	<l.d.	276	418	10.5	14.4	7.45	10.1	3.18	4.15	<l.d.			
Be (µg/L)	<l.d.	29.1	18.4	7.46	14.7	10.2	<l.d.	3.57	2.81	<l.d.			
Ca (mg/L)	9.06	246	77.7	144	96.4	62.8	14.1	39.2	19.9	24.5			
Cd (µg/L)	3.33	436	244	43.7	139	96.0	<l.d.	41.9	19.9	<l.d.			
Co (µg/L)	28.2	1900	963	691	667	475	9.36	187	111	<l.d.			
Cr (µg/L)	<l.d.	67.9	53.8	47.3	17.5	11.3	<l.d.	5.93	3.69	<l.d.			
Cu (mg/L)	0.24	63.2	42.0	2.88	9.56	7.37	<l.d.	5.39	2.86	<l.d.			
Fe (mg/L)	3.11	826	572	205	116	42.6	<l.d.	22.7	14.0	0.30			
K (mg/L)	1.44	1.41	1.15	0.56	0.74	0.31	0.78	0.84	0.44	3.28			
Li (µg/L)	19.0	685	437	265	302	235	14.7	76.7	52.2	<l.d.			
Mg (mg/L)	16.7	781	374	253	309	223	15.5	81.8	45.1	17.5			
Mn (mg/L)	0.64	67.3	28.9	22.0	29.2	20.2	<l.d.	7.69	4.76	<l.d.			
Mo (µg/L)	<l.d.	59.2	50.5	26.7	13.4	8.89	<l.d.	<l.d.	4.62	<l.d.			
Na (mg/L)	17.2	14.2	5.25	22.1	17.3	3.52	12.6	16.4	4.47	27.4			
Ni (µg/L)	25.9	1107	622	412	338	235	5.20	104	55.7	<l.d.			
Pb (µg/L)	13.1	384	574	41.7	29.7	17.4	11.9	43.4	43.8	<l.d.			
Sb (µg/L)	<l.d.	115	122	<l.d.	<l.d.		<l.d.	6.33	10.4	<l.d.			
Se (µg/L)	<l.d.	116	137	20.6	<l.d.		<l.d.	7.17	14.7	<l.d.			
Si (mg/L)	2.10	32.4	28.8	13.2	16.4	19.3	0.20	11.2	9.04	0.25			
Sn (µg/L)	36.5	85.0	99.2	244	221	159	39.7	33.5	52.2	<l.d.			
Sr (µg/L)	68.7	588	790	5755	2210	506	70.2	561	1134	90.2			
Zn (mg/L)	0.52	172	98.1	14.8	62.4	47.1	<l.d.	16.9	9.20	<l.d.			
HCO ₃ (mg/L)	n.d.	n.d.		n.d.	n.d.		28.0	n.d.		140			
SO ₄ (mg/L)	137	7988	4310	3417	2840	2079	83.0	832	439	27.4			

D.E.: Desviación estándar; N: número de muestras; <l.d.: por debajo del límite de detección; nd: no determinado

Como consecuencia del vertido de las minas de San Telmo la rivera de la Panera queda irreversiblemente afectada por AMD. Las muestras tomadas a la altura de la carretera local que une los municipios de San Telmo y Cabezas Rubias (S67, Figura IV.1.9) muestran altos signos de contaminación, a pesar de que aguas arriba de este punto convergen las aguas de

buena calidad procedentes del Barranco de la Fresnera. La elevada acidez (pH medio de 2.7) que presenta el arroyo en este tramo provoca que existan en disolución elevadas concentraciones en metales y sulfatos (valores medios de 116 mg/L de Fe, 2.8 g/L de sulfatos, 0.7 mg/L de Co, etc., tabla IV.1.3). Además este arroyo presenta un elevado caudal, con lo que la carga contaminante que transporta es muy elevada.



Figura IV.1.8. Red de lixiviados procedentes de las escombreras de la mina de San Telmo. Éstos drenan a través del Barranco de Aguas Agrias hasta desembocar en la rívera de la Panera



Figura IV.1.9. Rívera de la Panera después de la confluencia con los lixiviados de las minas de San Telmo y El Carpio. Foto tomada en la carretera de San Telmo a Cabezas Rubias. (punto S67)

Aguas abajo desembocan por su margen izquierda las aguas que fluyen por el Barranco del Fresno (S68). Aunque no se ha hallado evidencia alguna de vertido minero sobre este arroyo, y a pesar de su baja conductividad eléctrica y pH cercano a la neutralidad, las concentraciones algo altas de algunos elementos (en comparación con otros arroyos no afectados) como As (10 µg/L) y sulfatos (83 mg/L), hacen sospechar de la existencia de alguna afección de procedencia minera. Esta podría proceder de la cercana mina Lancha-

Roma, una masa de pequeña entidad donde se han explotado mineralizaciones de pirita, calcopirita, blenda, pirrotina y sulfosales mediante labores de interior.

En la Rivera de la Fresnera (S69), a la altura de la carretera local que une Calañas con Cabezas Rubias (Figura IV.1.10), los niveles de contaminación han disminuido con respecto al punto anterior (S67) en la mayoría de los parámetros analizados, excepto para el Pb y Se que aumentan ligeramente su concentración. El aumento en la concentración de estos dos elementos observado en muestras tomadas los mismos días indican la existencia de un vertido minero de pequeña entidad entre ambos con elevadas concentraciones de Pb y Se. Este vertido puede proceder de la mina de la Joya situada a 7 kilómetros al noreste de la localidad de Cabezas Rubias. En esta mina, perteneciente al municipio del Cerro del Andévalo, mineralizaciones de pirita, covellina, arsenopirita, galena, blenda, pirrotina y sulfosales han sido explotadas mediante trabajos de interior y a cielo abierto hasta 1982 (ITGE, 1989). Como ejemplo de la producción de esta mina, se extrajeron 250000 toneladas de pirita entre los años 1909 y 1924 (Pinedo Vara, 1963).



Figura IV.1.10. Rivera de la Fresnera afectada por las minas de El Carpio y San Telmo. Foto tomada desde la carretera de Calañas a Cabezas Rubias. Punto S69.

Aunque los niveles de la mayoría de los metales en el punto S69 disminuyen, se han analizado valores máximos de hasta 72 mg/L de Al, 10 mg/L de Cu, 49 mg/L de Fe, 32 mg/L de Zn, 1600 mg/L de sulfatos y altos contenidos en Co, Ni, Pb y Se.

Unos kilómetros aguas abajo se unen a la rivera de la Fresnera algunos tributarios tales como el Barranco de Los Ovejeros, Barranco de la Sepultura, Arroyo Bordallo, etc., todos de buena calidad. Una muestra tomada del Barranco de la Sepultura (S70, tabla IV.1.3) indica un pH de 7.5 y 140 mg/L de bicarbonatos.

mediante labores de interior (ITGE, 1989). El arroyo Cascabelero nace al norte de la localidad de Tharsis, cerca de la mina de San Martín donde se extrajo calcopirita, malaquita y azurita mediante pozos y socavones (ITGE, 1989).

Tabla IV.1.4. Valores medios y desviaciones estándar en el entorno del río Oraque y minas de Tharsis

	S71		S72		S73		S74	S75	S76		S77	
	Media	D.E.	Media	D.E.	Media	D.E.			Media	D.E.	Media	D.E.
N	9		2		3		1	1	16		13	
pH	3.33	0.29	6.08	0.04	6.30	0.67	3.93	3.73	2.68	0.17	3.45	0.60
Eh (mV)	676	19	404	75	407	33	487	603	661	23	662	70
CE (µS/cm)	1114	335	306	4	277	15	574	599	10128	4185	1442	1031
Q (L/s)	50		n.d.		n.d.		n.d.	n.d.	243	585	500	
Al (mg/L)	21.8	8.26	<l.d.		<l.d.	0.03	3.65	2.79	496	278	27.1	21.7
As (µg/L)	<l.d.	2.09	<l.d.		<l.d.	1.68	4.66	4.76	1489	1238	13.9	37.4
Be (µg/L)	<l.d.	1.35	<l.d.		<l.d.		<l.d.	<l.d.	27.5	17.6	<l.d.	1.92
Ca (mg/L)	31.8	12.7	16.7	0.69	17.2	1.84	22.9	29.1	227	112	39.8	28.4
Cd (µg/L)	21.9	11.8	8.99	12.7	6.64	9.81	5.03	3.21	605	358	27.6	17.3
Co (µg/L)	117	54.8	8.77	12.4	8.91	8.78	41.3	77.2	6471	3695	257	191
Cr (µg/L)	<l.d.	2.00	<l.d.	1.23	<l.d.	0.94	<l.d.	<l.d.	138	69.9	3.15	2.46
Cu (mg/L)	2.97	1.43	<l.d.	0.14	<l.d.	0.11	<l.d.	0.14	43.3	23.2	2.56	1.35
Fe (mg/L)	4.87	2.54	0.42	0.56	0.29	0.44	<l.d.	0.45	1154	546	11.5	12.7
K (mg/L)	1.25	0.36	1.35	0.09	1.49	0.22	1.22	7.97	1.84	1.18	2.00	0.95
Li (µg/L)	39.5	20.8	9.01	12.7	11.1	9.73	20.4	25.6	896	512	61.5	54.7
Mg (mg/L)	52.8	22.6	10.3	1.35	10.8	0.27	22.6	47.4	1210	824	65.9	43.9
Mn (mg/L)	4.38	2.42	<l.d.	0.04	0.10	0.08	2.46	5.38	103	60.2	6.10	4.59
Mo (µg/L)	<l.d.	2.75	<l.d.		<l.d.	1.90	5.21	<l.d.	95.5	82.4	<l.d.	3.94
Na (mg/L)	18.1	5.41	20.9	0.12	20.2	2.95	28.8	25.9	38.3	18.1	25.4	15.3
Ni (µg/L)	61.1	32.8	6.41	9.07	5.93	6.80	15.3	68.4	4377	2612	149	106
Pb (µg/L)	45.0	58.5	<l.d.		3.80	6.58	13.7	103	411	305	25.7	20.9
Sb (µg/L)	<l.d.	6.36	<l.d.	3.47	<l.d.	2.01	<l.d.	<l.d.	172	198	<l.d.	6.78
Se (µg/L)	<l.d.	9.70	<l.d.		<l.d.	0.24	<l.d.	<l.d.	194	230	<l.d.	8.63
Si (mg/L)	9.33	6.56	1.30	0.76	1.20	1.49	10.7	0.98	22.5	13.9	10.7	10.2
Sn (µg/L)	13.6	18.6	<l.d.		20.2	28.6	110	38.0	300	351	22.7	36.1
Sr (µg/L)	97.2	29.6	93.6	35.7	89.0	29.9	917	73.5	304	230	528	1400
Zn (mg/L)	8.16	4.35	0.30	0.43	0.21	0.33	<l.d.	0.90	204	109	10.8	7.67
HCO ₃ (mg/L)	n.d.		81.6	17.0	76.3	19.8	n.d.	n.d.	n.d.		n.d.	
SO ₄ (mg/L)	532	227	57.3	18.6	36.5	3.77	199	370	11706	6663	635	387

D.E.: Desviación estándar; N: número de muestras; <l.d.: por debajo del límite de detección; nd: no determinado

Por tanto, los bajos contenidos en metales encontrados en los arroyos Cascabelero y Chapinero pudieran proceder de estas instalaciones mineras, aunque la contaminación es tan ligera que en este trabajo se han considerado como no afectados.

Los abundantes aportes de agua de buena calidad al río Oraque antes del paraje denominado como Salto del Lobo (punto S74), producen una recuperación del río. En este punto las aguas del Oraque poseen bajos contenidos en metales pesados, algunos de los cuales se encuentran por debajo del límite de detección (Tabla IV.1.4). No obstante el valor de pH es inferior a 4 y las concentraciones de sulfatos, Al y Mn son de 200, 3.7 y 2.5 mg/L,

respectivamente. En esta zona se encuentran las minas de La Fé y de Santa Elena, dos mineralizaciones de Mn que no producen contaminación por AMD.

La parte más meridional de la cuenca del río Oraque se encuentra fuertemente afectada por las minas de Tharsis (Sarmiento et al., 2005c). Se han descrito distintos tipos de mineralización en estas minas, entre los que destaca la pirita. Otros depósitos que se han explotado en los alrededores de Tharsis es el Lagunazo (con labores de exterior e interior donde se extrajeron pirita y calcopirita), Filón Centro, Filón Sur, Filón Norte, Sierra Bullones y Prado Vicioso (con mineralizaciones de pirita, calcopirita, esfalerita y galena), y La Esperanza (con mineralizaciones de pirita, calcopirita, covellina y calcosina). Otros criaderos son las minas Vulcano, Cantareras, Poca Pringue y Almagreras, donde se puede encontrar pirita, calcopirita, blenda, galena, etc. A estas explotaciones hay que sumar el aprovechamiento de los gossans para el beneficio del oro. En los criaderos de Filón Norte, Filón Centro, Sierra Bullones, Poca Pringue, Lagunazo y Almagrera se extrajeron casi 12 millones de toneladas de mineral entre los años 1881 y 1960 (Pinedo Vara, 1963).



Figura IV.1.12. Río Oraque en su parte más septentrional. Foto tomada en la carretera de Calañas a Villanueva de las Cruces. Punto S71.

La gran cantidad de escombreras, cortas y pozos generadas a partir de estas explotaciones producen multitud de lixiviados responsables de la contaminación de la parte baja de la cuenca del río Oraque (y también de la mayor parte de la cuenca de la rivera del Meca). Uno de los lixiviados más importantes transcurre a través de la rivera del Aguas Agrias, (S76, figura IV.1.13). Este arroyo nace en el embalse Grande, a partir de donde recoge los lixiviados de las escombreras y balsas de lodos de los alrededores. Después de recorrer 15 kilómetros hacia el sureste desemboca en el río Oraque.

El embalse Grande, con una capacidad de 1.3 hm³, se encuentra situado al norte del pueblo minero de Tharsis. Una muestra de agua tomada de este embalse (punto S75) indica que a pesar de la ubicación en donde se encuentra, los niveles de contaminación de sus aguas no

son excesivamente altos, con un pH de 3.7. Es frecuente observar en su superficie comunidades de aves de paso tales como ánades y garcillas.

Las muestras tomadas en la rívera de Aguas Agrias (S76) revelan concentraciones máximas de hasta 1.8 g/L de Fe, 24 g/L de sulfatos, 940 mg/L de Al, 377 mg/L de Zn, 200 mg/L de Mn y 83 mg/L de Cu. Otros elementos también han sido hallados en altas concentraciones tales como 4.3 mg/L de As, 1.3 mg/L de Cd, 12.5 mg/L de Co, 8.7 mg/L de Ni, etc. Los valores de la conductividad eléctrica son de hasta 16 mS/cm y el pH se mantiene siempre por debajo de 3.



Figura IV.1.13.
Lixiviados procedentes de las minas de Tharsis a través de la rívera del Agua Agria. Punto S76.

El elevado caudal que posee este arroyo durante todo el año (media anual de 243 L/s) provoca una alta carga contaminante al río Oraque. El último punto muestreado (S77) antes de su confluencia con el río Odiel revela una alta variabilidad temporal en cuanto al contenido metálico como se comprueba de los altos valores de las desviaciones estandar. Los valores máximos analizados en este punto del Oraque muestran contenidos de hasta 45 mg/L de Fe, 82 mg/L de Al, 5 mg/L de Cu, 28 mg/l de Zn y 1.5 g/L de sulfatos.

1.1.5. Evolución de la contaminación a lo largo del curso principal del río Oraque

La figura IV.1.14 muestra la evolución de algunos de los parámetros medidos a lo largo del curso principal del río Oraque. Las distancias se expresan respecto al primer punto considerado (S64). Como se observa, son dos minas las máximas responsables de la degradación del río: la mina de San Telmo, en su parte más septentrional, y las minas de Tharsis en su parte más meridional.

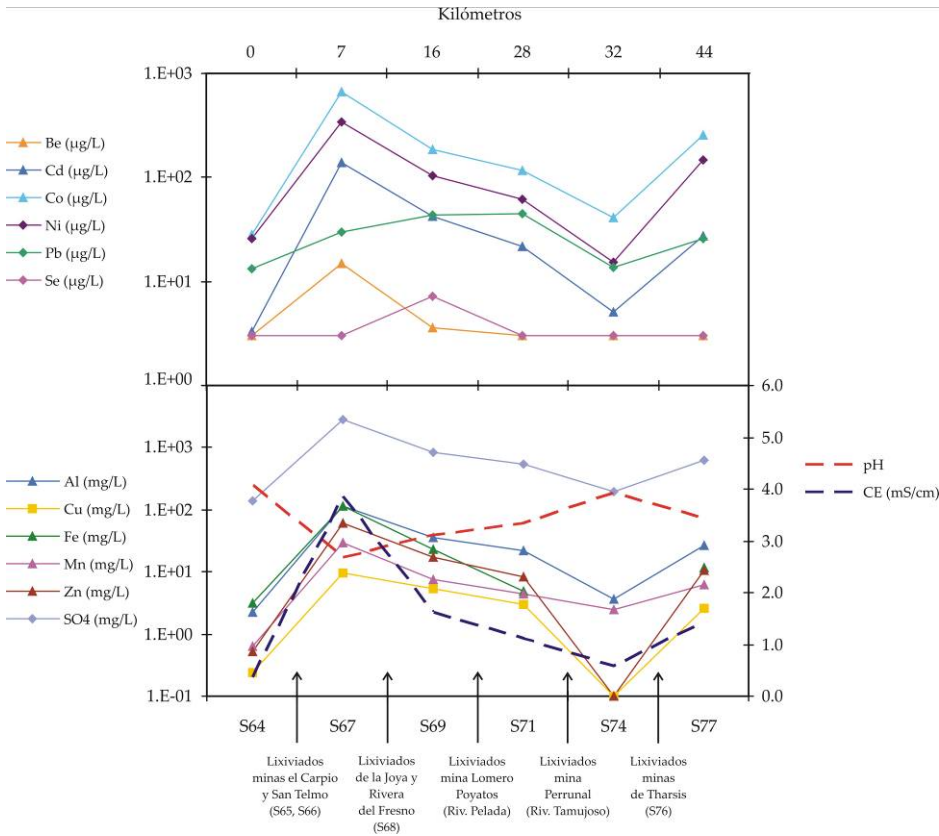


Figura IV.1.14. Evolución de algunos parámetros analizados a lo largo del Curso principal del río Oraque

Los lixiviados de las minas el Carpio y San Telmo provocan un aumento en la concentración de todos los metales y sulfatos al mismo tiempo que el pH disminuye por debajo de 3. La aportación de agua de mejor calidad procedente de la rivera del Fresno produce una disminución en los niveles de la mayoría de los parámetros analizados excepto Pb y Se, que pueden proceder de los lixiviados de la mina de La Joya.

Con la unión de la rivera de la Pelada, las concentraciones de metales y sulfatos sigue disminuyendo, a pesar que éste aporta los contaminantes de la mina de Lomero-Poyatos. No obstante, el contenido en Pb aumenta.

La desembocadura de la rivera del Tamujoso en el Oraque no provoca un aumento en la concentración de los parámetros analizados, a pesar de que dicha rivera transporta los contaminantes de la mina de Perrunal. Al contrario, los niveles de contaminación en este punto del río Oraque disminuyen.

Después de la unión de los lixiviados de las minas de Tharsis a través de la riera de Aguas Agrias se produce un nuevo aumento en el grado de contaminación. La composición química de las aguas en este último punto estudiado indica las condiciones con las que el río Oraque confluye con el río Odiel.

Las facies hidroquímicas características de las muestras tomadas en la cuenca del Oraque se encuentran representadas en el diagrama Piper de la figura IV.1.15. Los colores con los que se ha simbolizado corresponden a los diferentes sectores en los que se han incluido cada punto estudiado.

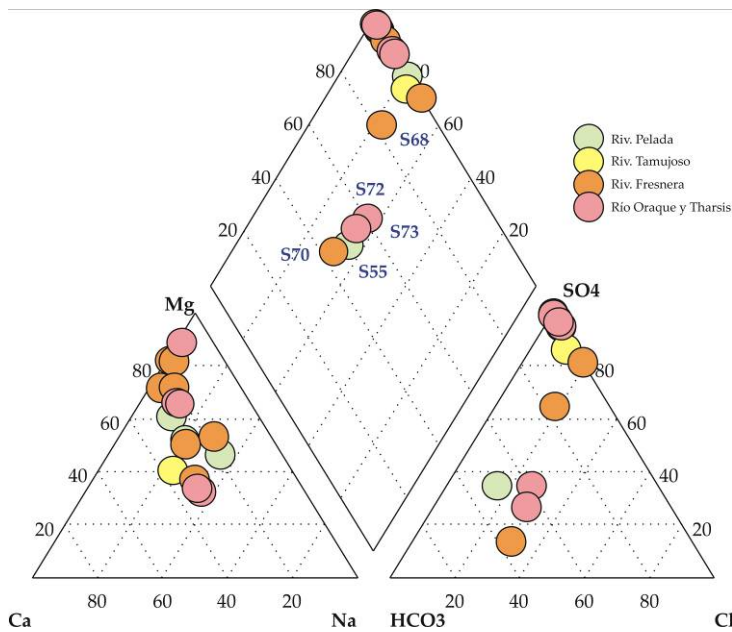


Figura VI.15. Diagrama Piper de las muestras tomadas en la cuenca del río Oraque

La mayoría de las muestras se clasifican como sulfatadas-magnésicas. El contenido en sulfatos procede de la oxidación de los sulfuros y el alto contenido en magnesio se origina a partir de la hidrólisis ácida de los minerales de las rocas encajantes.

Las muestras débilmente afectadas o no afectadas por AMD varían entre bicarbonatadas y sulfatadas mixtas, dependiendo del nivel de contaminación. Las muestras S55 y S70 corresponden a aguas no afectadas por drenaje ácido de minas, mientras que las muestras S72 y S73 poseen una ligera influencia minera.

1.1.6. Longitud de cursos afectados en la cuenca del Oraque

A través del programa ArcGis v.9 se ha determinado la longitud de cursos afectados en la cuenca del Oraque. La figura IV.1.16 ilustra los cursos afectados por AMD dibujados en línea roja, y los no afectados en línea azul. A modo de resumen, se han representado mediante diagramas de Stiff las características hidroquímicas de los arroyos naturales, y mediante diagramas circulares se muestra la proporción de los metales tóxicos mayoritarios (Al, Fe, Mn, Cu y Zn) y minoritarios (Co, Cd, As, Ni, Sn y Pb) de los principales cursos afectados.

La cuenca del Oraque cuenta con una longitud de cursos fluviales de 357 km. De entre ellos los más importantes son: la rivera de la Panera, con un total de 13.8 km, de los cuales 3 km están afectados por las minas de El Carpio y San Telmo; rivera de la Fresnera, con un total de 21 km (13.5 afectados); barranco del Tamujoso (total 26.5 km, 18.3 afectados por la mina de Perrunal), rivera de la Pelada (total 26.7 km, 23 afectados por las minas de Lomero Poyatos y Confesionarios); y rivera del Agua Agria, con un total de 19.4 km afectados por las minas de Tharsis.

La longitud total del curso principal del río Oraque es de 36 kilómetros, todos afectados. En total, la longitud de cursos afectados por AMD en la cuenca del Oraque son 141 km, lo que significa un 40% de su red fluvial.

Aunque dos de los arroyos considerados no afectados por AMD (arroyo del Chapinero, S72 y arroyo Cascabelero, S73) podrían presentar una leve afección por las minas Nerón y San Martín respectivamente, éstos no se han tenido en cuenta para el cálculo de longitud de arroyos afectados. Este hecho se pone de manifiesto en los diagramas Stiff de la figura IV.1.16, donde estos dos arroyos presentan un menor contenido en bicarbonatos y mayor en sulfatos que el resto de los analizados en el área.

En relación al total de elementos tóxicos se observa en la figura IV.1.16 que las aguas con mayor contenido metálico proceden de las minas de Tharsis. Los principales metales tóxicos en todos los puntos son Fe y Al, aunque destaca la elevada proporción de Zn de las minas de San Telmo (S65) y Tharsis (S76).

Los elementos tóxicos minoritarios presentan una mayor variabilidad. Aunque en casi todos los puntos el Co es el más abundante (especialmente en los lixiviados procedentes de Confesionarios, S58, con un 71%), destaca la alta proporción de Sn, Pb y As en la mina de Lomero Poyatos (punto S56) y el alto contenido en Ni de las minas de Perrunal (S62, 27%), San Telmo (S65), El Carpio (S66) y Tharsis (S76).

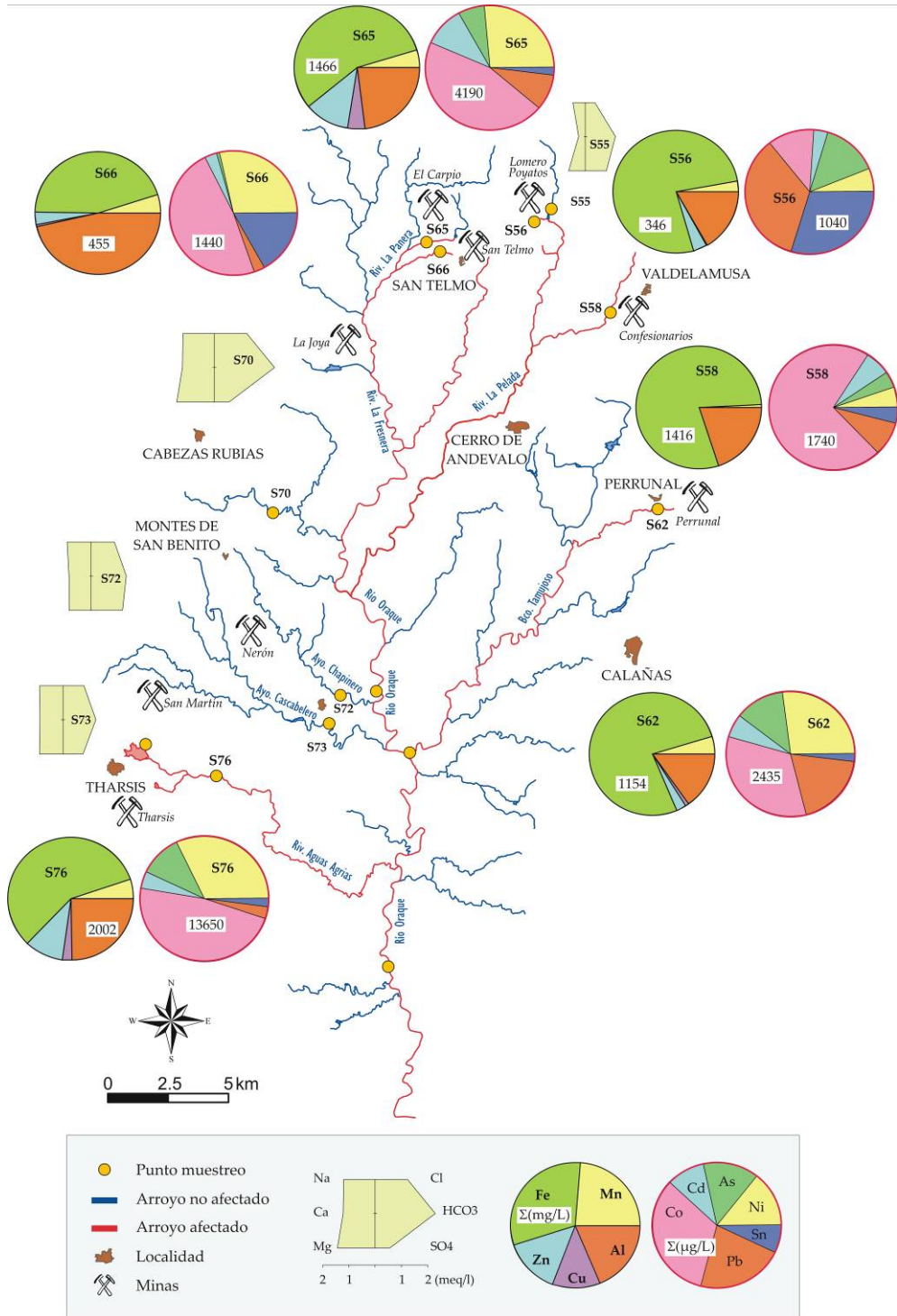


Figura IV.16. Cursos afectados y no afectados en la cuenca del Oraque. Resumen de las características hidroquímicas de los arroyos naturales y principales contaminantes de los arroyos afectados

1.2. SUBCUENCA DE LA RIVERA DEL MECA

La rívera del Meca es otro de los afluentes importantes que componen la cuenca del Odiel. Nace en Alosno y posee una cuenca con una superficie de 317 km² (Figura IV.1.17). La rívera del Meca está regulada por el embalse del Sancho, propiedad de E.N.C.E. Este embalse, con 58.3 hm³ de capacidad, es el más grande de la cuenca del Odiel.

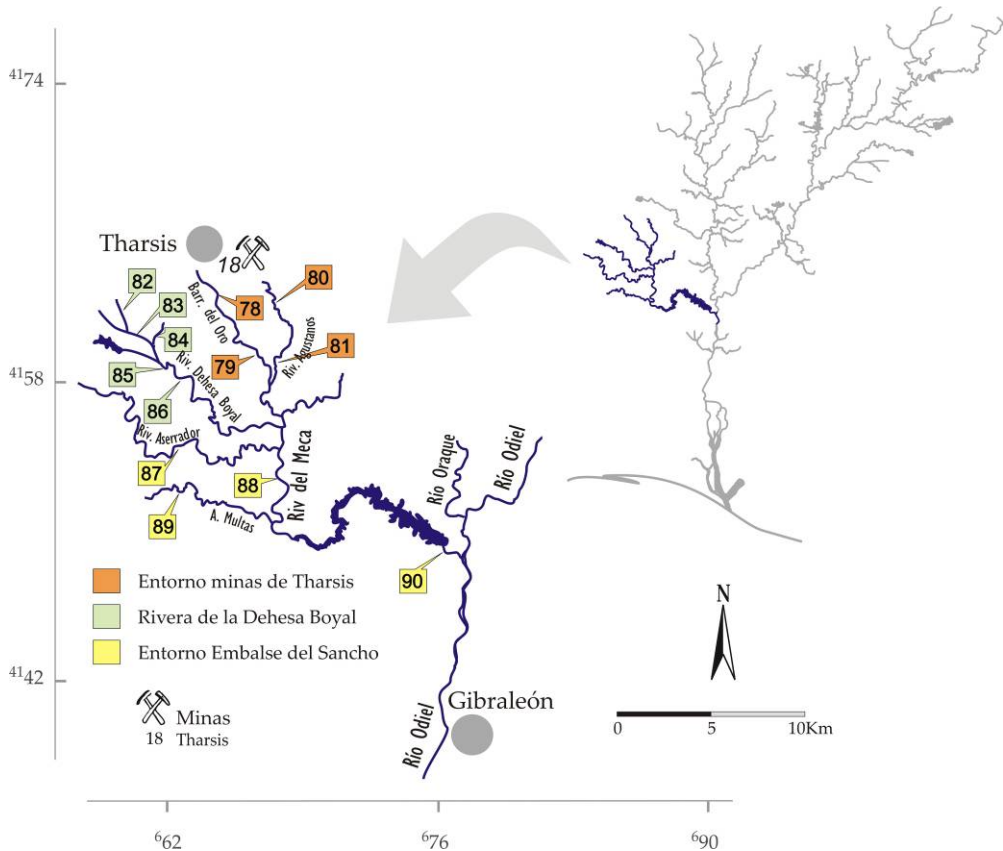


Figura IV.1.17. Puntos de observación en la cuenca de la rívera del Meca

1.2.1. Entorno minas de Tharsis. Puntos S78 / S81

Como se ha comentado anteriormente, los lixiviados que se producen en las instalaciones mineras de Tharsis vierten también sobre algunos arroyos de la cuenca del Meca. Los valores medios y desviaciones estándares de los parámetros medidos se encuentran recogidas en la tabla IV.1.5 y los puntos ubicados en la figura IV.1.18.

A partir de las escombreras de las minas Vulcano y Cantareras, se genera un lixiviado ácido que fluye a través del barranco de Valdeoscuro. En las muestras tomadas a la altura de la carretera comarcal 443 que une Alonso y Tharsis (punto S78), se han analizado hasta 127 mg/L de Al, 230 mg/L de Fe, 2.3 g/L de sulfatos y elevadas concentraciones de elementos como Co, Pb y Se. Cuatro kilómetros aguas abajo de este punto, las aguas del barranco de Valdeoscuro muestran una acusada recuperación de su calidad (punto S79). El pH aumenta hasta 4.4 y los contenidos en metales y sulfatos disminuyen considerablemente con respecto al punto anterior, aunque es conveniente resaltar que el muestreo realizado en el punto S79 no coincide con ningún muestreo realizado en el punto S78.

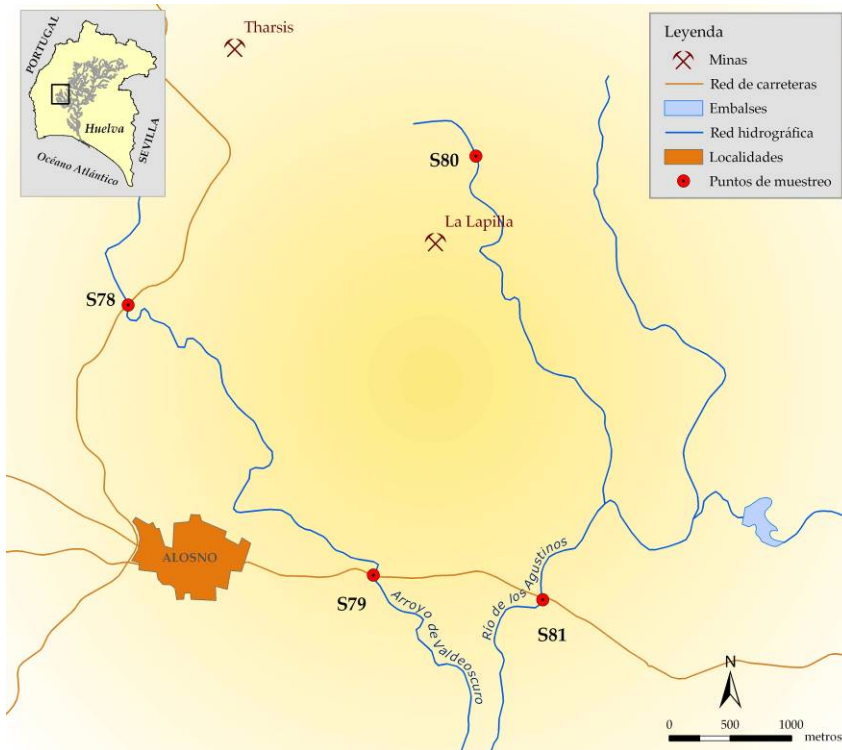


Figura IV.1.18. Mapa entomo minas de Tharsis

El arroyo de los Agustinos (S80) se origina a partir de un pequeño embalse, cuyas aguas se encuentran fuertemente afectadas por las escombreras de la mina de la Lapilla y de las minas de Tharsis. La Lapilla es una antigua mina donde durante el siglo XIX se realizaron labores de extracción de piritita, galena, blenda, arsenopiritita, etc. En 1980 se reinició su explotación, hasta finales de los años 90, para el aprovechamiento del oro de su gossan.

Los lixiviados que se generan en estas instalaciones son, junto con los vertidos de las minas de Riotinto al arroyo Agrio, los de mayor contenido metálico de toda la cuenca del Odiel

(Sarmiento et al., 2006). Presenta valores de pH menores a 3 en cualquier periodo del año y una conductividad eléctrica máxima de 18.5 mS/cm. Así mismo, se han analizado hasta un máximo de 4.3 g/L de Fe, 321 mg/L de Cu, 860 mg/L de Zn, 36.4 g/L de sulfatos 2 g/L de Al, 374 mg/L de Mn, y otros elementos como 7.35 mg/L de As, 2.2 mg/L de Cd, 31 mg/L de Co, 14.4 mg/L de Ni, 1.4 mg/L de Pb, 1.3 mg/L de Se y 1 mg/L de Sb y Sn. Estos lixiviados son los principales causantes de la degradación de la cuenca de la rivera del Meca.

Tabla IV.1.5. Valores medios y desviaciones estándar de las muestras tomadas en el entorno de las minas de Tharsis

	S78		S79	S80		S81	
	Media	D.E.		Media	D.E.	Media	D.E.
N	6		1	6		6	
pH	2.86	0.25	4.38	2.59	0.12	2.72	0.17
Eh (mV)	770	32	n.d.	660	11	759	18
CE (µS/cm)	2604	928	792	12133	3606	5128	2079
Q (L/s)	34	67	n.d.	30	59	10	
Al (mg/L)	74.8	37.2	14.9	1036	546	353	187
As (µg/L)	162	145	5.71	3625	1998	237	305
Be (µg/L)	<1.d.	1.77	<1.d.	39.7	36.4	19.9	8.90
Ca (mg/L)	32.5	17.0	31.4	152	64.7	112	69.5
Cd (µg/L)	22.4	17.8	6.29	1095	652	228	105
Co (µg/L)	840	426	214	14690	8668	4237	1980
Cr (µg/L)	41.3	25.0	<1.d.	450	264	104	50.0
Cu (mg/L)	24.5	14.5	5.11	167	86.6	29.8	10.7
Fe (mg/L)	130	83.3	0.55	2014	1194	243	195
Li (µg/L)	140	88.5	50.2	1467	913	591	305
Mg (mg/L)	72.1	39.0	37.8	1275	867	368	170
Mn (mg/L)	9.04	4.86	4.87	174	106	57.2	29.4
Mo (µg/L)	15.3	13.5	<1.d.	182	158	38.2	19.3
Na (mg/L)	14.9	6.66	33.1	10.3	3.44	31.1	17.1
Ni (µg/L)	316	169	113	6387	4300	1680	737
Pb (µg/L)	332	539	53.0	883	722	97.3	36.0
Sb (µg/L)	17.8	23.2	<1.d.	391	378	<1.d.	
Se (µg/L)	48.5	43.4	<1.d.	482	496	126	45.7
Si (mg/L)	13.3	8.73	0.57	38.8	17.5	24.0	12.2
Sn (µg/L)	75.0	149	38.1	165	203	204	232
Sr (µg/L)	176	192	95.3	203	254	1125	1103
Zn (mg/L)	3.76	2.99	1.47	412	236	110	57.6
SO ₄ (mg/L)	1371	697	423	17714	10300	4504	2150

D.E.: Desviación estándar; N: número de muestras; <1.d.: por debajo del límite de detección; nd: no determinado

Seis kilómetros aguas abajo del punto S80, tras su unión con otro curso no contaminado, el contenido metálico del arroyo de los Agustanos disminuye levemente (punto S81), aunque sigue teniendo elevadas concentraciones de elementos tóxicos y pH menor de 3.

1.2.2. Rivera de la Dehesa Boyal. S82 / S86

La rivera de la Dehesa Boyal es uno de los cursos de agua de mayor longitud de la cuenca del Meca. Se origina en las inmediaciones de las escombreras de las minas Vulcano y Cantareras. Los valores medios y desviación estándar de los parámetros medidos en esta zona (Figura IV.1.19) se encuentran recogidos en la tabla IV.1.6.

Como se ha descrito anteriormente, además de pirita, estas minas son ricas en calcopirita, blenda y galena. La oxidación de dichos sulfuros provocan lixiviados (S82) en los que se han determinado hasta un máximo de 2.3 mg/L de Co, 1.3 mg/L de Ni y 2 mg/L de Pb, además de elevadas concentraciones de Fe, Al, Cu, etc.

Tabla IV.1.6. Valores medios y desviación estándar de las muestras tomadas en la rivera de la Dehesa Boyal

	S82		S83		S84		S85		S86	
	Media	D.E.	Media	D.E.	Media	D.E.	Media	D.E.	Media	D.E.
N	5		3		2		5		7	
pH	2.97	0.11	3.38	0.73	5.86	0.09	4.03	0.80	5.58	1.44
Eh (mV)	756	33	701	41	478		634	100	475	67
CE (µS/cm)	2862	1033	1714	720	344	33	1035	454	590	157
Q (L/s)	59	113	n.d.		n.d.		n.d.		20	
Al (mg/L)	120	88.7	70.4	37.5	0.17	0.24	39.7	32.9	9.71	11.0
As (µg/L)	15.6	27.1	6.21	5.45	<l.d.	3.57	5.68	11.0	<l.d.	1.69
Be (µg/L)	3.70	4.17	<l.d.	2.28	<l.d.	0.76	<l.d.	2.43	<l.d.	1.09
Ca (mg/L)	42.8	25.5	33.0	14.2	13.2	1.85	29.0	14.2	24.3	6.69
Cd (µg/L)	77.6	61.4	35.9	23.3	8.59	12.1	24.6	9.91	8.92	7.74
Co (µg/L)	1107	791	619	298	8.25	11.7	360	217	138	76.2
Cr (µg/L)	16.5	18.7	9.83	8.52	<l.d.	1.47	<l.d.	2.44	<l.d.	0.77
Cu (mg/L)	17.5	13.8	9.36	5.10	0.10	0.13	5.34	3.69	1.81	1.41
Fe (mg/L)	65.2	49.9	13.3	9.51	0.41	0.58	4.35	5.33	0.18	0.30
K (mg/L)	0.56	0.44	1.51	0.69	1.42	0.10	2.19	1.71	2.62	0.80
Li (µg/L)	225	181	150	84.6	8.91	12.6	90.6	59.2	30.9	14.4
Mg (mg/L)	111	79.9	72.5	35.4	18.1	3.16	52.8	28.2	29.3	8.20
Mn (mg/L)	27.9	20.1	16.3	8.48	0.22	0.03	9.64	5.75	4.22	2.07
Mo (µg/L)	18.0	21.3	12.2	7.05	<l.d.	0.28	<l.d.	4.28	<l.d.	0.96
Na (mg/L)	15.1	7.03	28.8	9.87	34.9	12.5	29.3	4.38	26.4	2.31
Ni (µg/L)	617	466	371	211	7.41	10.5	213	129	83.3	47.7
Pb (µg/L)	522	847	188	101	<l.d.	4.03	205	160	44.9	27.3
Sb (µg/L)	31.9	39.9	22.1	11.7	<l.d.		5.52	7.85	<l.d.	2.53
Se (µg/L)	34.9	58.9	29.4	22.9	<l.d.		14.4	13.3	<l.d.	3.45
Si (mg/L)	11.8	12.5	10.5	10.2	0.77	0.20	6.32	5.57	3.66	3.28
Sn (µg/L)	10.5	14.5	6.77	6.19	5.60		<l.d.	1.95	13.3	19.5
Sr (µg/L)	87.4	44.4	84.5	31.8	73.2	49.1	75.8	39.2	79.8	25.6
Zn (mg/L)	13.3	10.2	7.87	4.03	0.31	0.39	4.53	2.79	1.76	1.05
HCO ₃ (mg/L)	n.d.		n.d.		47.0	4.48	n.d.		2.32	4.16
SO ₄ (mg/L)	1637	1181	949	541	58.1	25.2	541	332	247	116

D.E.: Desviación estándar; N: número de muestras; <l.d.: por debajo del límite de detección; nd: no determinado

Las muestras tomadas aguas abajo del punto anterior (S83), a la altura de la carretera local que une las localidades de Alosno con Puebla de Guzman, indican una disminución en los

niveles de contaminación. Este proceso de mejora de la calidad continúa en los siguientes puntos (S85 y S86).

Los efectos de la autoatenuación provocados por procesos de precipitación de oxihidroxisulfatos y dilución con aguas no afectadas provocan que la riera de la Dehesa Boyal se una con la riera del Meca (S86) con concentraciones que no superan los 0.8 mg/L de Fe, 3.6 mg/L de Cu o 2.5 mg/L de Zn. Los metales tóxicos con mayores concentraciones son Al y Mn (máximos de 27 mg/L y 6.6 mg/L respectivamente). En febrero de 2004, las altas precipitaciones registradas hicieron que el pH en este punto se elevara por encima de 8.

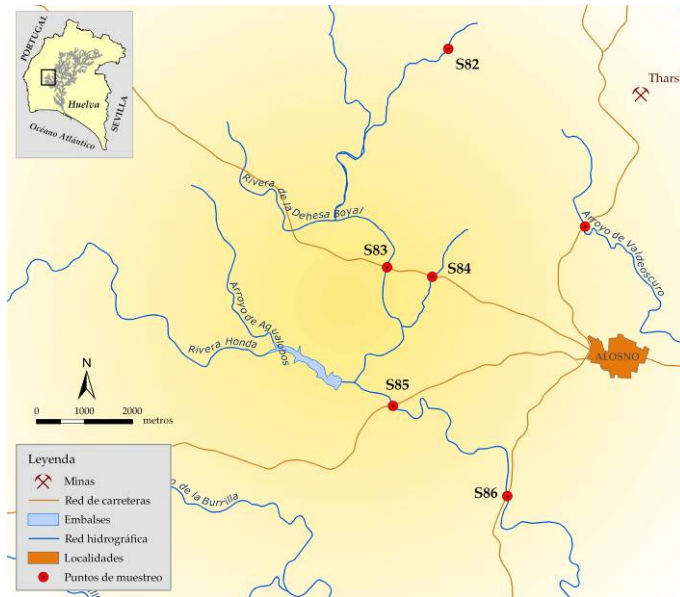


Figura IV.1.19. Mapa entorno riera de la Dehesa Boyal

Las muestras tomadas en el arroyo del Cebollar (punto S84), aunque muy levemente, también presentan indicios de contaminación minera debido a la presencia de metales como Fe, Al, Cu, Mn, Zn, un valor de pH medio inferior a 6 y una concentración de sulfatos relativamente elevada (58 mg/L).

1.2.3. Entorno Embalse del Sancho. Puntos S87/ S90

Los arroyos estudiados en el apartado anterior convergen en el Río Meca, que finalmente desemboca en el Embalse del Sancho (punto S90). Otros cursos de agua que finalizan en el embalse son la riera del Aserrador (punto S87) y el arroyo de las Multas (punto S89). Los valores medios y desviación estándar de los parámetros medidos en estos puntos (Figura IV.1.20) se encuentran en la tabla IV.1.7.

Las muestras tomadas en la riera del Meca (punto S88) después de la desembocadura de las aguas de la Dehesa Boyal, siguen mostrando una alta afección, a pesar del aporte de agua de buena calidad procedente de la riera del Aserrador (S87). En la tabla IV.1.7 se comprueban valores medios de 45 mg/L de Al, 7 mg/L de Cu, 12 mg/L de Fe, 0.6 mg/L de Co, 0.2 mg/L de Ni y Pb y 790 mg/L de sulfatos.

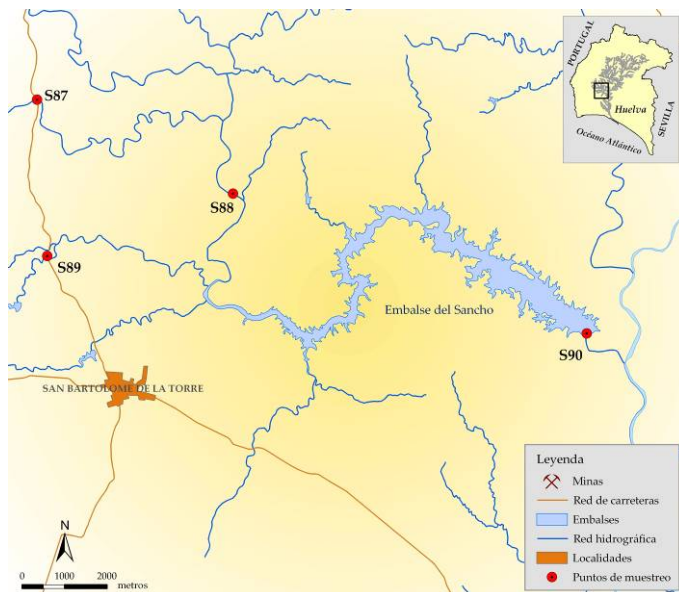


Figura IV.1.20. Mapa entorno embalse del Sancho

El alto contenido en plomo que presenta la riera del Meca en este punto, superior al de los anteriores, puede proceder de mina Aurora situada 2 kilómetros al sur de la localidad de Alosno. En esta mina se han descrito mineralizaciones de cuarzo, barita y galena. La explotación del Pb data desde el XIX, aunque hay algunos pozos muy antiguos que pudieran ser de época romana (Pinedo Vara, 1963).

La riera del Meca es el principal aporte del embalse del Sancho (S90), que se encuentra claramente afectado por drenaje ácido de minas. Con un pH medio de 4.3 y una concentración de sulfatos de 121 mg/L, presenta concentraciones máximas de hasta 3.6 mg/L de Al, 0.9 mg/L de Cu, 0.9 mg/L de Fe, 2.5 mg/L de Mn y Zn y 114 µg/L de Co.

Las muestras de aguas naturales de buena calidad procedentes de los puntos S87 y S89 corresponden a la riera del Aserrador y arroyo de las Multas respectivamente. Estos dos arroyos muestran unos contenidos en Mn y Fe algo elevados, pues drenan el entorno de los depósitos de manganeso de El Obispo y Tejoneras, dos minas pertenecientes al municipio de Villanueva de los Castillejos.

Tabla IV.1.7. Valores medios y desviación estándar de las muestras tomadas en el entorno del embalse del Sancho

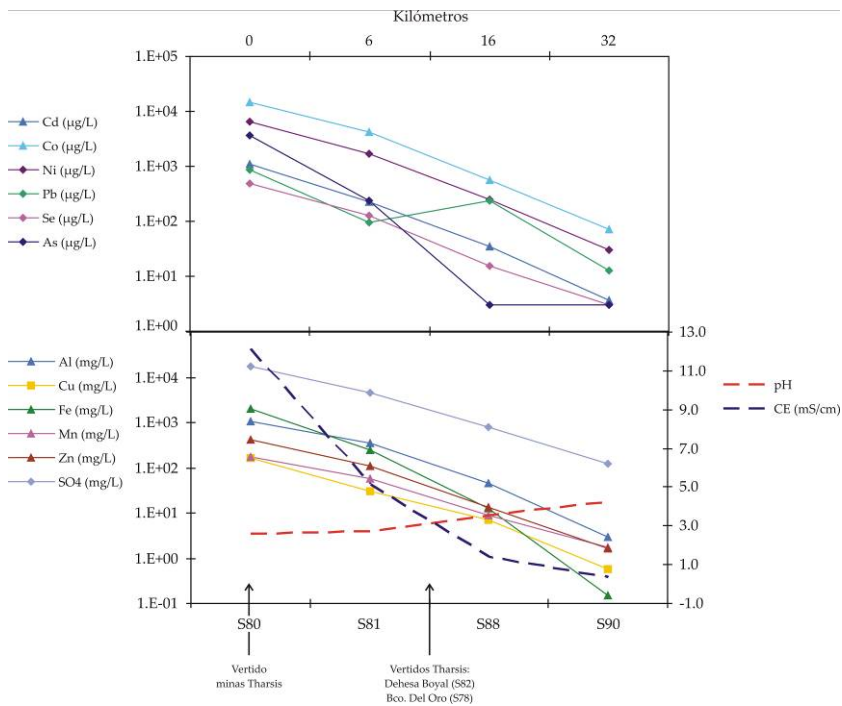
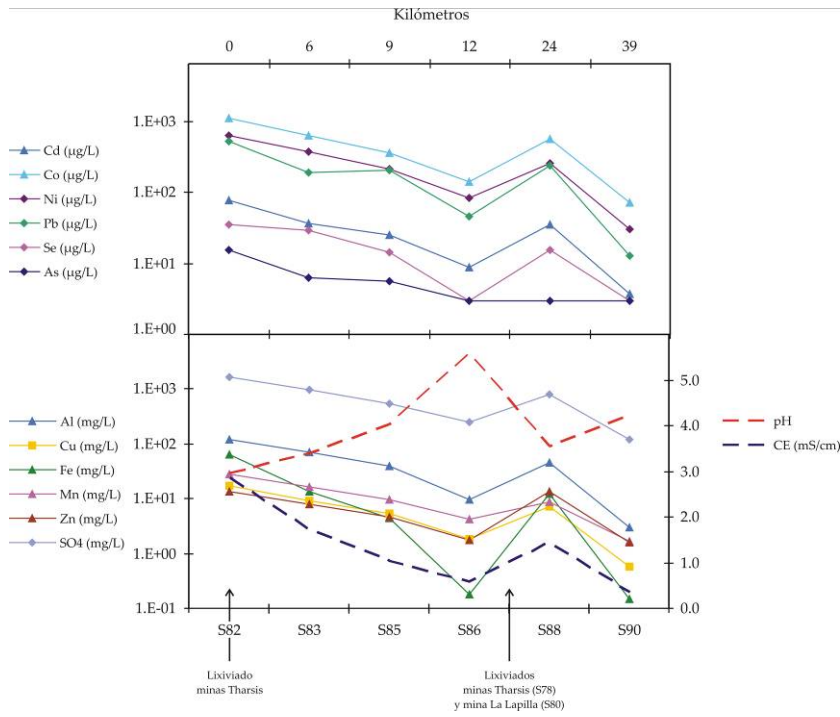
	S87		S88		S89	S90	
	Media	D.E.	Media	D.E.		Media	D.E.
N	2		6		1	8	
pH	7.00	1.44	3.55	0.62	6.84	4.24	0.22
Eh (mV)	394	48	677	78	n.d.	618	34
CE (µS/cm)	486	95	1434	650	420	362	25
Al (mg/L)	<l.d.	0.01	45.4	28.0	0.21	2.96	0.63
As (µg/L)	<l.d.		<l.d.	4.79	4.97	<l.d.	2.51
Be (µg/L)	<l.d.		<l.d.	1.81	<l.d.	<l.d.	0.56
Ca (mg/L)	15.6	4.51	34.1	13.8	14.7	12.3	2.11
Cd (µg/L)	8.67	12.3	35.5	28.0	<l.d.	3.64	7.39
Co (µg/L)	8.77	12.4	563	344	8.04	72.0	17.6
Cr (µg/L)	<l.d.	1.39	14.4	10.7	<l.d.	<l.d.	0.81
Cu (mg/L)	<l.d.	0.14	7.20	4.28	<l.d.	0.57	0.26
Fe (mg/L)	0.47	0.62	12.3	6.64	0.53	0.15	0.30
K (mg/L)	2.61	2.49	2.49	1.01	2.16	2.71	0.54
Li (µg/L)	8.74	12.4	76.2	53.9	14.8	9.60	6.76
Mg (mg/L)	18.0	3.81	67.9	32.8	18.7	13.5	3.13
Mn (mg/L)	0.10	0.14	8.86	5.47	<l.d.	1.71	0.36
Mo (µg/L)	<l.d.	0.25	6.16	6.49	<l.d.	<l.d.	1.45
Na (mg/L)	35.0	0.61	35.4	8.65	34.7	16.1	1.42
Ni (µg/L)	7.22	10.2	252	162	5.47	30.7	11.9
Pb (µg/L)	<l.d.		239	410	12.6	12.6	13.2
Sb (µg/L)	<l.d.		10.9	14.8	<l.d.	<l.d.	3.65
Se (µg/L)	<l.d.		15.2	23.1	<l.d.	<l.d.	3.67
Si (mg/L)	0.71	0.23	8.34	6.39	0.12	3.43	0.97
Sn (µg/L)	<l.d.		<l.d.	4.69	37.5	16.4	41.2
Sr (µg/L)	79.3	50.1	118	54.3	58.3	94.0	85.4
Zn (mg/L)	0.30	0.42	13.7	9.50	<l.d.	1.62	0.80
HCO ₃ (mg/L)	110	23.0	n.d.		78.0	n.d.	
SO ₄ (mg/L)	28.2	10.2	785	464	26.5	121	31.4

D.E.: Desviación estándar; N: número de muestras; <l.d.: por debajo del límite de detección; nd: no determinado

1.2.4. Evolución de la contaminación a lo largo de la rivera del Meca

Con objeto de observar la evolución de la contaminación minera a lo largo de la rivera del Meca, se ha representado la concentración media de algunos parámetros indicadores a lo largo de de la Dehesa del Boyal (Figura IV.1.21) y del arroyo de los Agustanos (Figura IV.1.22).

La Dehesa del Boyal está afectada desde su inicio por los lixiviados de las minas Vulcano y Cantareras; los niveles de contaminación disminuyen progresivamente a medida que aumenta la distancia recorrida (Figura IV.1.21). Cuando el pH aumenta por encima de 5 (punto S86) la disminución en el contenido de Al, y sobre todo Fe, es mucho mas acentuada por procesos de precipitación de Oxihidróxidos de Fe y Al.



Después de los vertidos de las minas de Tharsis y La Lapilla a través del arroyo de los Agustanos y el Barranco del Oro, se produce un brusco ascenso de los niveles de contaminación. Todos los parámetros analizados aumentan considerablemente excepto el As que se encuentra cercano al límite de detección (S88).

Una vez que las aguas de la riera del Meca desembocan en el embalse del Sancho (S90) la concentración de la mayoría de los metales disminuye siguiendo una evolución similar, posiblemente debido a procesos de dilución. El Fe muestra una mayor disminución en el embalse debido a procesos de precipitación. El Pb también sufre una fuerte disminución, probablemente por coprecipitación con el Fe.

Algo parecido ocurre con la evolución de los parámetros medidos a lo largo del arroyo de los Agustanos (Figura IV.1.22), donde además se observa una brusca disminución del contenido en As desde el punto S80 a S88.

El diagrama Piper de la figura IV.1.23 muestra las facies hidroquímicas de los puntos controlados en la cuenca del Meca. Todas las muestras afectadas por drenajes ácidos de mina se definen como claramente sulfatadas magnésicas.

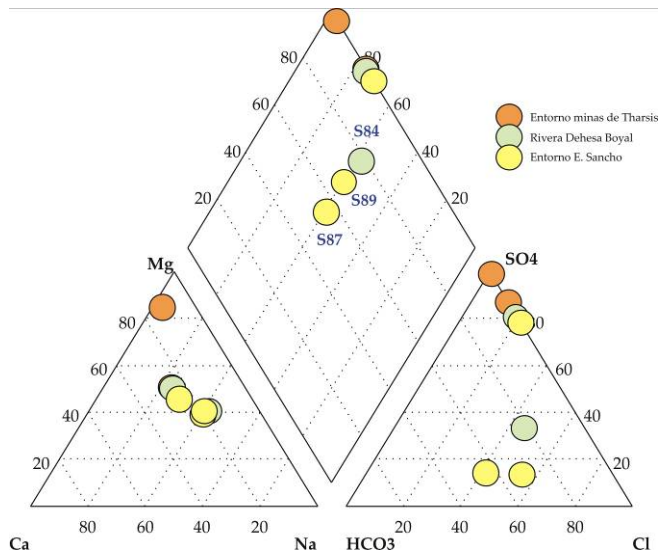


Figura IV.1.23. Diagrama Piper de las muestras tomadas en la cuenca del Meca

Las muestras no afectadas de la cuenca del Meca presentan unas facies hidroquímicas cloruradas o sulfatadas mixtas, diferentes de las de la cuenca del Oraque (Figura IV.1.15). Esta diferencia se debe a la influencia de aerosoles marinos procedente del Atlántico, que se tratará en el apartado 2 de este mismo capítulo.

1.2.5. Longitud de cursos afectados en la cuenca de la rívera del Meca

La cuenca del Meca cuenta con una red de drenaje de 178 km de longitud. Los arroyos más importantes son la rívera de la Dehesa Boyal, con un total de 19.8 km de los cuales 16.6 se encuentran afectados (Figura IV.1.14). Además, los arroyos de Valdeoscuro (8.4 km), Agustano (11 km) y río Meca (6.5 km), están afectados en toda su longitud. En total, la longitud de cursos afectados por AMD en la cuenca del Meca asciende a un total de 63.7 km, lo que significa el 35.7% de la red de drenaje.

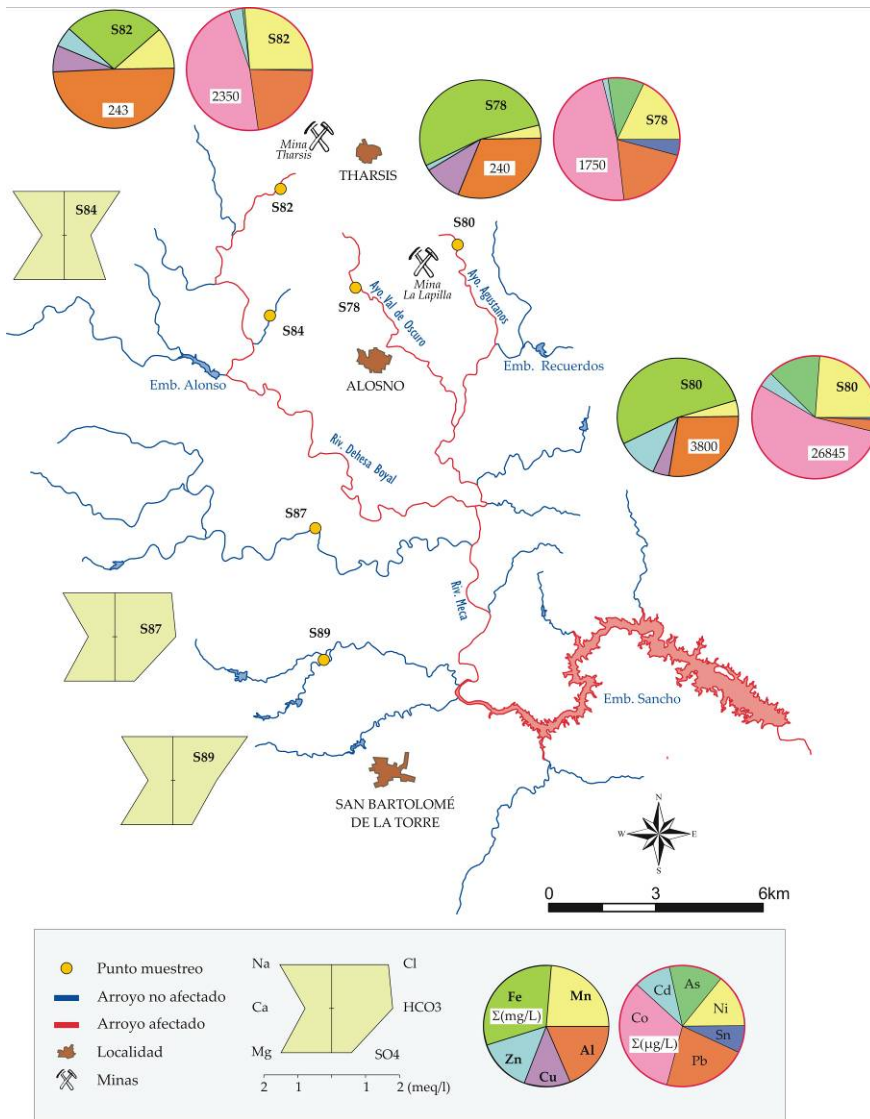


Figura IV.1.24. Cursos afectados y no afectados en la cuenca del Meca. Características hidroquímicas de los arroyos naturales y principales contaminantes de los arroyos afectados

En relación al total de elementos tóxicos disueltos, las aguas con mayor contenido metálico son las del arroyo de los Agustanos (S80), con 3.8 g/L de metales tóxicos mayoritarios y 27 mg/L de elementos tóxicos minoritarios (diagramas circulares en figura IV.1.24).

Al igual que en las minas de la cuenca del Oraque, los metales mayoritarios son el Fe y Al, aunque también destaca el alto contenido en Zn del arroyo de los Agustanos. Entre los minoritarios el Co se encuentra en mayor proporción en todos los puntos. Destaca la alta proporción de Ni y Pb en el arroyo del Saucito (S82) y As del arroyo de los Agustanos (S80).

1.3. SUBCUENCA DEL RÍO ODIEL

El curso principal del Odiel posee una longitud de 140 km. Los afluentes más importantes son, por su margen derecha: Rivera de Santa Eulalia, Rivera Seca, Rivera Escalada, Rivera del Olivargas, Arroyo Galaparosa, río Oraque y rivera del Meca, y por su margen izquierda: el Arroyo Agrío y Rivera del Villar (Figura IV.1.25). En esta zona se han controlado un total de 55 puntos, que se han agrupado por sectores a los que se les ha asignado distintos colores, tal y como muestra la Figura IV.1.25.

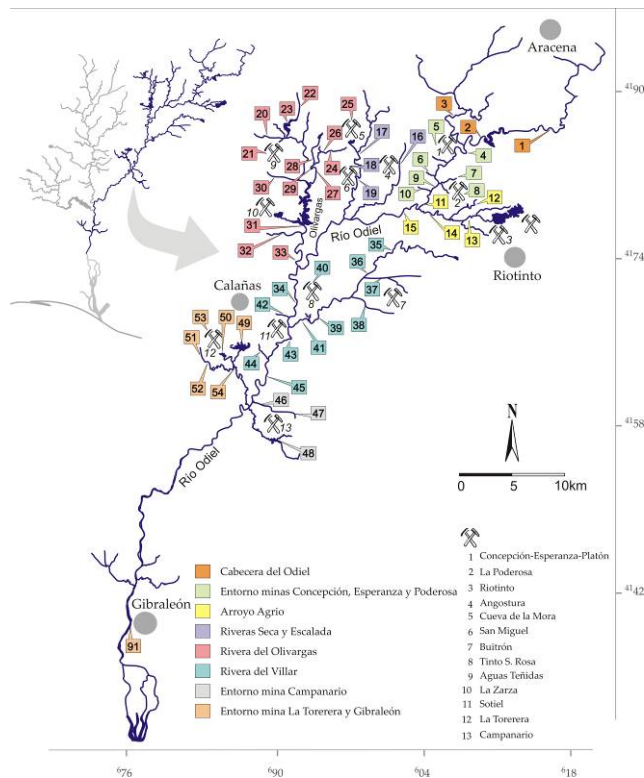


Figura IV.1.25. Puntos de muestreo en la subcuenca del Odiel

1.3.1. Cabecera de la cuenca del Odiel. Puntos S1 / S3

Los puntos muestreados en esta zona corresponden a la parte más septentrional de la cuenca, en el entorno de la Sierra de Aracena por encima del cinturón pirítico. Dos de ellos corresponden al río Odiel, antes del embalse del Odiel-Perejil y a la salida del mismo, y el tercero pertenece al primer gran afluente del Odiel: la rivera de Santa Eulalia (Figura IV.1.26). Los valores medios de los parámetros analizados se encuentran recogidos en la tabla IV.1.8.

Tabla IV.1.8. Valores de los parámetros medidos en la cabecera de la cuenca del Odiel

	S1		S2	S3
	Media	D.E.		
N	2		1	1
pH	8.42	0.03	7.51	7.83
CE ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	305	114	179	220
Ca (mg/L)	28.8	13.2	14.6	21.5
Fe (mg/L)	0.11	0.15	0.18	0.17
K (mg/L)	2.20	0.06	2.36	1.46
Mg (mg/L)	13.0	4.32	8.16	10.1
Na (mg/L)	14.8	4.72	9.59	9.87
Si (mg/L)	3.04	3.68	0.15	0.37
CO ₃ (mg/L)	6.86	1.50	n.d.	n.d.
HCO ₃ (mg/L)	167	64.6	82.0	115
Cl (mg/L)	16.6	5.95	15.0	12.1
NO ₃ (mg/L)	3.00	0.60	1.20	1.84
SO ₄ (mg/L)	22.0	4.82	15.9	12.9

D.E.: Desviación estándar; n.d.: no determinado

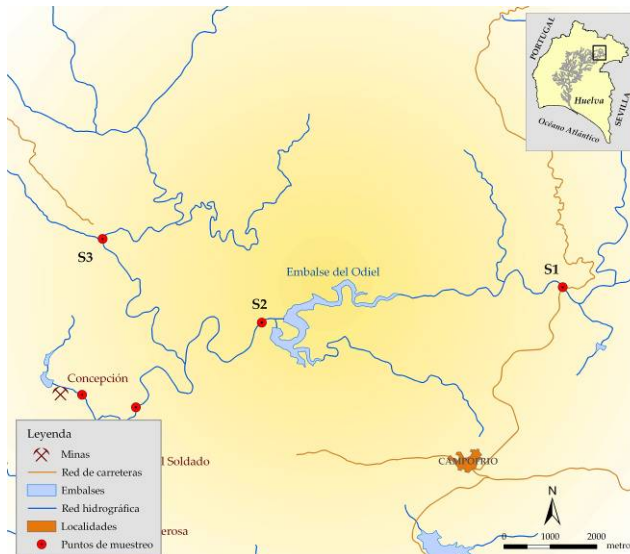


Figura IV.1.26. Mapa entorno cabecera del Odiel

El primer punto (S1) corresponde al río Odiel 10 km aguas abajo de su nacimiento (Figura IV.1.27). Se han tomado dos muestras a lo largo del periodo de estudio, una en marzo y otra en junio del 2003. Ambas muestras no presentan diferencias significativas. El valor medio de pH es de 8.4 y la conductividad de 305 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Siguiendo el río Odiel, 8 km aguas abajo, se encuentra el Embalse del Odiel-Perejil (S2). Dicho embalse fue construido para cubrir las necesidades hídricas de las tareas mineras, y cuenta con una capacidad de 7.4 hm³. Unos kilómetros aguas debajo del embalse se une al Odiel su primer afluente importante, la Rivera de Santa Eulalia (S3).

Como muestra el diagrama Piper de la figura IV.1.28, todas las muestras tomadas en este entorno son bicarbonatadas cálcico - magnésicas, típicas de zonas de Ossa-Morena donde afloran litologías de composición carbonatada como mármoles y calizas. Según el RD-140/2003 para las aguas de consumo humano, estas muestras no sobrepasan los límites permitidos para ningún parámetro analizado, tratándose de aguas de buena calidad con una fauna y flora característica de ríos naturales.

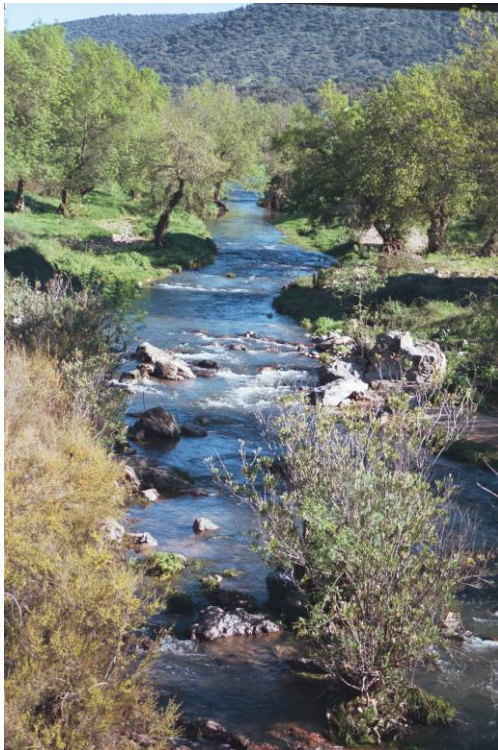


Figura IV.1.27. Río Odiel antes de la afección de vertidos mineros. Foto tomada en la carretera de El Campillo a Aracena (Punto S1).

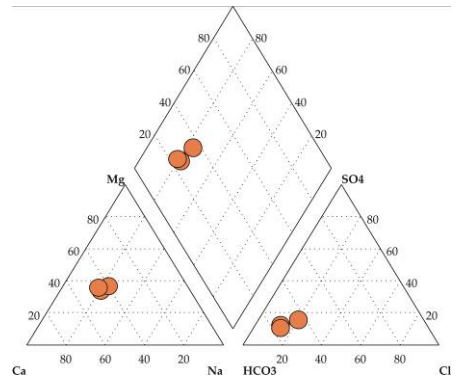


Figura IV.1.28. Diagrama Piper de las muestras tomadas en la cabecera de la cuenca del río Odiel

1.3.2. Entorno minas Concepción, Esperanza y Poderosa. Puntos S4 / S10

Las aguas del río Odiel justo antes del primer vertido, poseen un pH en torno a 8.15 (punto S04, figura IV.1.29). Los análisis químicos realizados en este punto indican una buena calidad, a pesar de que en ocasiones se han registrado máximos de hasta 3.7 mg/L de Al y 5.8 mg/L de Fe, debido a que la toma de la muestra se realizó muy cercana al vertido de mina Concepción. Los valores medios de los parámetros analizados en este sector se muestran en la tabla IV.1.9.

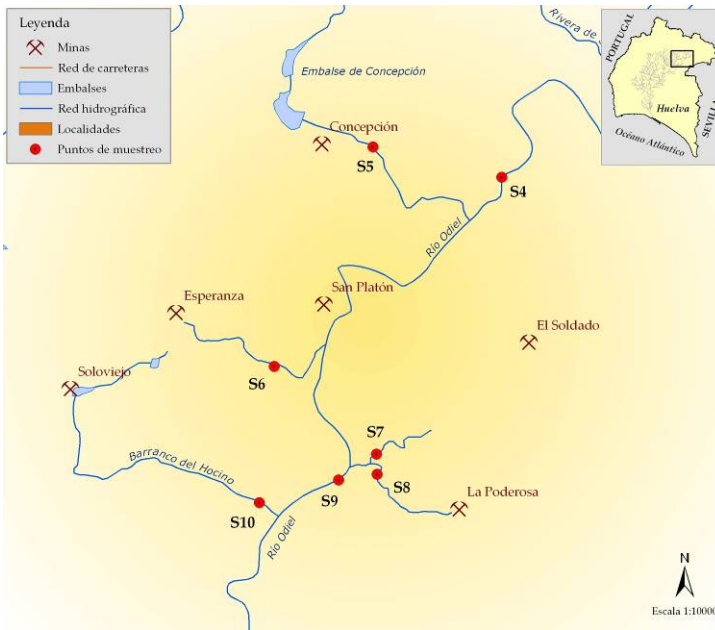


Figura IV.1.29. Mapa entorno minas Concepción, Esperanza y Poderosa

A 30 km de su nacimiento, el río Odiel recibe el primer lixiviado ácido procedente de la mina Concepción (punto S5). Esta mina se encuentra ubicada en el límite norte de la Faja Pirítica Ibérica. La Mina de Concepción es una masa de 400 m de longitud, 20 m de ancho y 110 m de profundidad explotada en corta y labores subterráneas. Está caracterizada por una litología de tobas ácidas y pizarras negras, con mineralizaciones de pirita y calcopirita como productos principales y arsenopirita, galena y hematites, entre otros, como minerales accesorios. Su explotación se remonta a la época de los tartesios y romanos y fué abandonada finalmente en 1986. Según Pinedo Vara (1963), la producción de mineral fue mayor al millón de toneladas (desde 1853 a 1960). Actualmente Mina Concepción es un núcleo poblacional construido alrededor de la corta y por donde fluye un lixiviado ácido en canales por el borde de sus calles, que llega hasta el río Odiel a través del Barranco de los Diques.

Este lixiviado (S5, figura IV.1.30) presentan un pH de 3.14, conductividad de 6.35 mS/cm y más de 5000 mg/L de sulfatos. Destacan las altas concentraciones en Fe (1089 mg/L), Zn (111 mg/L), Al (157 mg/L), Co (3.4 mg/L) y Mn (46.2 mg/L), entre otros.

Tabla IV.1.9. Valores medios y desviación estandar de los parámetros analizados en el entorno de las minas Concepción, Esperanza y Poderosa

	S4		S5	S6	S7	S8	S9		S10
	Media	D.E.					Media	D.E.	
N	6		1	1	1	1	7		1
pH	8.15	0.57	3.14	3.00	4.75	2.05	5.51	1.66	7.05
Eh (mV)	378	33	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	466	156	n.d.
CE (µS/cm)	227	62	6350	n.d.	257	6080	500	370	180
Q (L/s)	1316	859	n.d.	n.d.	3	5	1131	981	n.d.
Al (mg/L)	1.09	1.47	157	70.7	2.36	232	2.08	4.95	<l.d.
As (µg/L)	3.51	8.45	63.6	285	4.14	4686	<l.d.	2.40	3.16
Be (µg/L)	<l.d.	0.49	13.4	4.28	<l.d.	9.53	<l.d.	0.85	<l.d.
Ca (mg/L)	18.5	10.6	78.0	113	7.64	53.3	23.8	15.8	10.8
Cd (µg/L)	3.30	7.87	286	37.9	3.26	350	5.85	9.50	<l.d.
Co (µg/L)	11.5	18.2	3375	373	9.33	1120	40.3	55.3	7.12
Cr (µg/L)	<l.d.	1.08	9.09	19.7	<l.d.	17.2	<l.d.	0.99	<l.d.
Cu (mg/L)	0.18	0.28	12.9	4.65	0.32	122	0.88	1.69	<l.d.
Fe (mg/L)	1.69	2.65	1089	629	1.07	1330	2.92	6.67	<l.d.
K (mg/L)	0.95	0.33	0.66	4.47	2.08	2.16	1.17	0.63	1.15
Li (µg/L)	5.27	6.77	257	145	16.8	153	9.55	7.99	15.3
Mg (mg/L)	9.04	4.13	177	113	10.2	46.5	13.6	12.8	6.88
Mn (mg/L)	0.16	0.25	46.2	3.64	0.43	5.80	0.65	0.98	<l.d.
Mo (µg/L)	<l.d.	0.88	16.9	36.8	<l.d.	47.7	<l.d.	2.44	<l.d.
Na (mg/L)	8.57	3.61	9.37	20.1	10.9	13.5	10.6	6.44	13.4
Ni (µg/L)	5.08	8.33	242	95.5	5.18	116	7.16	13.5	<l.d.
Pb (µg/L)	3.78	6.09	119	74.6	35.1	106	19.8	44.7	13.1
Sb (µg/L)	<l.d.	0.93	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	6.30	<l.d.
Se (µg/L)	<l.d.	1.13	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	5.19	<l.d.
Si (mg/L)	4.03	1.61	6.80	31.1	1.58	16.2	4.94	3.53	0.98
Sn (µg/L)	<l.d.	2.21	374	419	37.2	354	<l.d.	2.27	37.9
Sr (µg/L)	44.1	23.1	444	569	44.7	1231	57.0	37.3	56.0
Zn (mg/L)	0.49	0.70	111	8.60	0.49	55.0	1.97	3.11	<l.d.
HCO ₃ (mg/L)	125	42.3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	33.9	38.8	65.0
SO ₄ (mg/L)	28.3	21.4	5117	2410	85.8	5690	137	173	24.0

D.E.: Desviación estándar; N: número de muestras; <l.d.: por debajo del límite de detección; nd: no determinado

A unos 2 km al sur de la población de Concepción se encuentran las instalaciones de las minas Esperanza y San Platón. Sus piritas pertenecen casi en su totalidad al grupo ferrocobrizo (Pinedo Vara, 1963) y su explotación fue abandonada a principios de los años 30. El drenaje de la mina Esperanza (Punto S6) presenta un efluente permanente durante todo el año, aunque de menor intensidad en la época estival. Este lixiviado llega al Odiel con un pH de 3.0 y una concentración de 2400 mg/L de sulfatos, 629 mg/L de Fe, 70.7 mg/L de Al, 8.6 mg/L de Zn y 4.7 mg/L de Cu.

En la primavera del 2000, la Consejería de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía construyó una balsa anaerobia entre la mina Esperanza y el río Odiel. El proceso más importante que ocurre en la balsa es la reducción de sulfatos mediante bacterias

catalizadoras tales como las *Desulphovitro Desulphicans*. Estas bacterias requieren materia orgánica en un ambiente anóxico, produciendo sulfuro de hidrógeno y bicarbonato. El sulfuro precipita junto con los metales presentes en el agua. Los materiales usados en la balsa fueron: piedra caliza de tipo arenisca, estiércol de caballo, agua de depuradora del reactor biológico del Real de la Jara, purines de cerdo y sueros de quesería (López-Fernández et al., 2003).

La planta fue abandonada en los primeros meses del 2001. No obstante, en julio de 2003 se tomó una muestra de agua de la balsa (S6b). Comparando la muestra de la balsa (S6b) con el vertido de la mina Esperanza (S6) (Tabla IV.1.10) se observa no solo un notable aumento del pH sino también la reducción en la concentración de casi todos los metales disueltos. Por el contrario, se mantienen la concentración de Mn y disminuye ligeramente la de sulfatos. Actualmente esta balsa se está rehabilitando para realizar una nueva experiencia.

Tabla IV.1.10. Valores medios de los parámetros medidos en la balsa de recuperación de mina Esperanza

	<u>S6</u>	<u>S6b</u>		<u>S6</u>	<u>S6b</u>
pH	3	6	Cr (µg/L)	19.7	<ld
SO ₄ (mg/L)	2410	2084	Cu (mg/L)	4.65	<ld
HCO ₃ (mg/L)	n.d.	<ld	Fe (mg/L)	629	398
Al (mg/L)	70.7	0.80	Mn (mg/L)	3.64	4.00
As (µg/L)	285	30.4	Ni (µg/L)	95.5	<ld
Ca (mg/L)	113	521	Pb (µg/L)	74.6	44.0
Cd (µg/L)	37.9	<ld	Sn (µg/L)	419	207
Co (µg/L)	373	47.3	Zn (mg/L)	8.6	<ld

D.E.: Desviación estándar; N: número de muestras; <ld: por debajo del límite de detección; nd: no determinado

Aguas abajo de la mina Esperanza vierten los lixiviados de la mina La Poderosa (S8). Ubicada en el término municipal de El Campillo, en esta mina abundan manifestaciones ferruginosas, jaspes y filones de cuarzo (Pinedo Vara, 1963). Minerales como pirita, calcopirita, calcosina y covellina se explotaron tanto a cielo abierto como en interior hasta 1924, con una producción de mineral entorno a los 600000 toneladas (desde 1864). Estos lixiviados presentan un pH muy bajo (2.05) y sus aguas son de color verde azulado debido posiblemente a las altas concentraciones de Cu disuelto (123 mg/L). En las orillas del cauce no se observa precipitados, ya que debido a su bajo pH, todos los elementos permanecen en disolución. Este lixiviado vierte en el Arroyo Palomino (S7) cuyas aguas están débilmente afectadas por la mina El Soldado (pH de 4.75 y concentraciones de 2.3 mg/L de Al, 1.1 mg/L Fe, etc.). Finalmente el arroyo Palomino desemboca en el Odiel (Figura IV.1.31).

Si comparamos los valores analíticos obtenidos en el río Odiel antes del vertido de la mina Concepción (S1 y S4) y después del vertido de la mina La Poderosa (S9), con los valores máximos permitidos por los organismos oficiales para las aguas de consumo humano (98/83/C.E.; R.D.-140/2003), observamos como después de los vertidos de las cuatro primeras

minas (Concepción, Platón, Esperanza y Poderosa), se exceden los valores estipulados por la legislación para el pH, Mn, Al, Fe, Pb y Sb (Figura IV.1.32).



Figura IV.1.30. Río Odiel en el punto que recibe el primer lixiviado procedente de la mina Concepción (S5).



Figura IV.1.31. Odiel después de las primeras minas, S9

La muestra S10 corresponde a las aguas del barranco del Hocino. Este arroyo procede de las inmediaciones de la mina de Soloviejo, y vierte sus aguas al Odiel con una buena calidad (pH 7.05, 180 $\mu\text{S}/\text{cm}$ de conductividad). Soloviejo es la mina de Mn más importante de la Faja Pirítica Ibérica. Con una litología de pizarras, tobas y tufitas, se han explotado hasta

1973 mineralizaciones de pirolusitas, psilomelanos, rodocrosita y dodanitas tanto a cielo abierto como en interior.

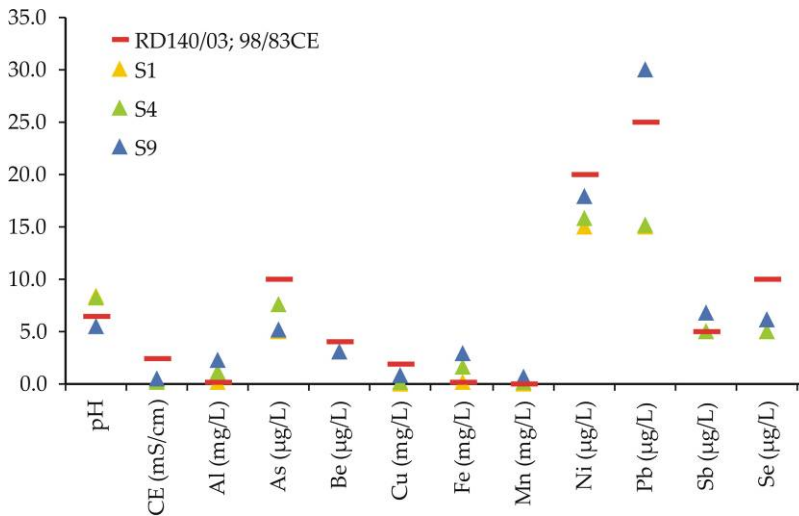


Figura IV.1.32. Comparación entre los parámetros medidos en el río Odiel antes y después de las primeras minas con los valores máximos permitidos por algunos organismos oficiales

1.3.3. Arroyo Agrio. Puntos S11 / S15

El arroyo Agrio (S14) nace en el embalse del Cobre. Los residuos depositados en este embalse proceden de las explotaciones realizadas en el distrito minero de Riotinto. Este arroyo, después de recorrer alrededor de 9 kilómetros se une al río Odiel. Los datos de las muestras analizadas en este sector se encuentran reflejados en la tabla IV.1.11 y los puntos ubicados en la figura IV.1.33.

Aunque los lixiviados procedentes de las minas estudiadas en el apartado anterior desembocan en el Odiel, debido al escaso caudal de los mismos en relación con el propio del Odiel, las aguas de éste último no se encuentran todavía totalmente degradadas, como se pone de manifiesto en los resultados de las muestras tomadas unos 3 kilómetros aguas abajo del vertido de la mina La Poderosa (punto S11, tabla IV.1.11).

En la figura IV.1.34 se observa cómo el Odiel en este punto no muestra el aspecto típico de un río afectado por AMD. Sus aguas tienen valores de pH próximos a la neutralidad, concentración media de 3 mg/L de Fe y valores de Al, Cu y Zn inferiores a 1 mg/L.

El Arroyo Agrio no sólo se encuentra afectado por las minas de Riotinto, también recibe los lixiviados de otros yacimientos tales como los Pozos de Pedro Fernandez o los de La Majada (término municipal de El Campillo) a través del Barranco del Escorial (punto S12), y los del

arroyo del Tintillo (S13). El punto S13 está localizado en el paraje llamado Solana de los Llanos y el S14 antes de la desembocadura del Arroyo Agrio en el Odiel. Los valores medios de los parámetros analizados en ambos puntos indican un alto grado de contaminación por AMD (Tabla IV.1.11), con máximos de hasta 1.6 g/L de Al, 1.1 g/L de Fe, 128 mg/L de Cu, 396 mg/L de Zn, 16.8 g/L de sulfatos, 1.6 mg/L de Cd, 7.7 mg/L de Co, 3.1 mg/l de Li, 6.3 mg/L de Ni, etc. A partir de la desembocadura del Arroyo Agrio el río Odiel sufre una contaminación drástica e irreversible por drenaje ácido de minas (Figura IV.1.35) (Sarmiento et al., 2005d).

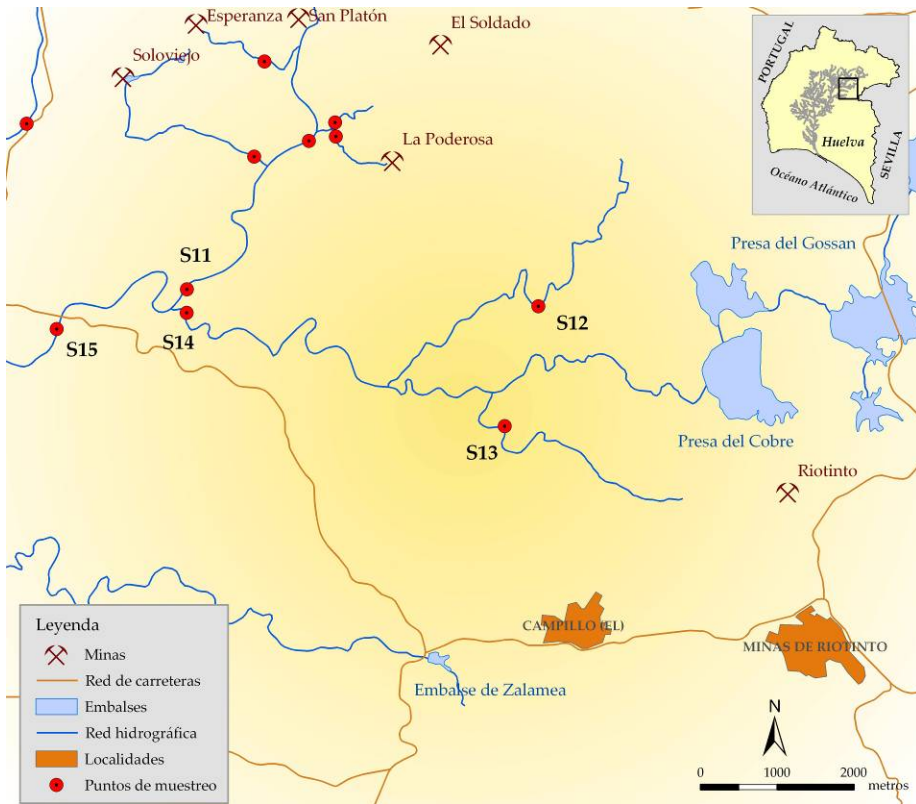


Figura IV.1.33. Mapa entomo arroyo Agrio

El punto S15 corresponde al río Odiel en el puente de los Cinco Ojos (cruce de la carretera nacional N-435) tras su unión con el arroyo Agrio. El agua presenta un valor medio de pH de 3.3 y una desviación estándar de 0.6, lo que indica la permanente acidez. No ocurre lo mismo con el contenido de metales tóxicos que tienen una gran influencia estacional. Los resultados analíticos a lo largo de los muestreos realizados en este punto señalan grandes variaciones, de manera que se han obtenido mínimos y máximos de Fe (2-270 mg/L), Al (12-600 mg/L), Cu (1.5-75 mg/L), Zn (4-145 mg/L) y sulfatos (230-9080 mg/L).



Figura IV.1.34. Río Odiel antes del la desembocadura de los lixiviados procedentes de las minas de Riotinto a través del arroyo Agrio. Punto S11.

Tabla IV.1.11. Datos analíticos de las muestras tomadas en el entorno del arroyo Agrio

	S11		S12		S13		S14		S15	
	Media	D.E.	Media	D.E.	Media	D.E.	Media	D.E.	Media	D.E.
N	2		5		7		11		17	
pH	6.93	0.46	4.81	0.41	2.71	0.09	2.80	0.20	3.34	0.60
Eh (mV)	395		538	87	655	71	694	42	660	58
CE (µS/cm)	284	45	1232	383	12380	2519	7139	3129	2920	2503
Q (L/s)	60		113	77	122	163	873	1841	1822	1403
Al (mg/L)	0.51	0.69	5.54	4.47	1046	353	429	281	170	197
As (µg/L)	11.5	10.5	<l.d.	5.18	257	195	77.2	86.6	21.5	41.6
Be (µg/L)	<l.d.		<l.d.	0.10	50.7	27.5	20.7	20.2	7.76	11.6
Ca (mg/L)	23.7	7.65	121	73.0	331	77.1	236	110	89.5	79.1
Cd (µg/L)	4.54	1.32	23.8	9.63	1217	370	525	311	177	210
Co (µg/L)	33.0	9.81	167	70.2	5864	1800	2968	1940	1003	1243
Cr (µg/L)	<l.d.	0.48	<l.d.	0.70	103	50.5	40.3	25.3	10.3	13.5
Cu (mg/L)	0.22	0.22	3.07	1.93	103	25.8	58.2	37.1	18.3	23.7
Fe (mg/L)	2.99	4.22	1.21	0.80	835	291	264	163	63.3	80.4
K (mg/L)	1.60	0.02	3.15	1.46	0.99	1.46	2.89	1.17	2.07	1.12
Li (µg/L)	15.5	0.01	30.1	11.3	1881	788	882	618	289	332
Mg (mg/L)	13.6	2.41	34.0	13.4	1628	529	648	425	221	261
Mn (mg/L)	0.34	0.08	3.49	1.38	201	65.8	84.2	52.3	28.9	35.0
Mo (µg/L)	<l.d.		<l.d.	2.63	202	124	80.7	91.2	28.7	47.7
Na (mg/L)	9.12	0.03	33.4	15.4	14.6	8.31	41.7	27.0	22.7	18.0
Ni (µg/L)	5.96	3.27	73.4	35.7	4160	1409	1462	890	480	605
Pb (µg/L)	10.1	1.50	62.1	41.6	451	338	246	182	65.9	110
Sb (µg/L)	<l.d.	0.41	14.5	15.1	355	234	131	145	38.7	75.1
Se (µg/L)	<l.d.		<l.d.	6.36	420	335	209	199	58.8	103
Si (mg/L)	2.60	3.06	5.55	1.57	34.4	19.2	23.8	17.8	12.4	13.6
Sn (µg/L)	36.6	0.59	<l.d.		154	139	147	159	75.9	100
Sr (µg/L)	53.4	6.47	140	41.1	820	327	1720	2987	704	966
Zn (mg/L)	0.71	0.59	3.42	1.92	311	90.2	122	84.4	38.4	46.2
HCO ₃ (mg/L)	76.5	29.1	1.41	3.16	n.d.		n.d.		n.d.	
SO ₄ (mg/L)	89.0	1.08	545	313	16818	5611	7016	4452	2409	2852

D.E.: Desviación estándar; N: número de muestras; <l.d.: por debajo del límite de detección; nd: no determinado



Figura IV.1.35. Unión del arroyo Agrio y el río Odiel.

1.3.4. Riberas Seca y Escalada. Puntos S16 / S19

Siguiendo aguas abajo el cauce del río Odiel, a unos 6 kilómetros del puente de los Cinco Ojos, desembocan por su margen derecha dos arroyos muy próximos, las riberas Seca y Escalada. Los valores medios de los parámetros analizados en ambos arroyos se muestran en la tabla IV.1.12 y la ubicación de los puntos de muestreo en el mapa de la figura IV.1.36.

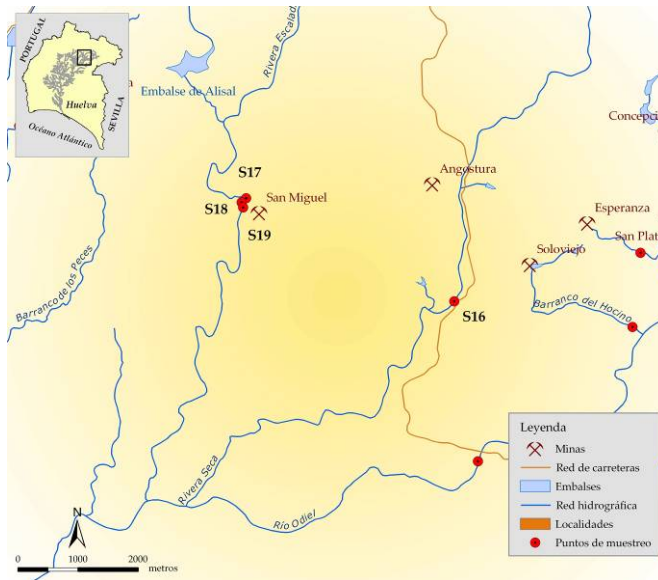


Figura IV.1.36. Mapa entorno minas de Angostura y San Miguel

La Rivera Seca (punto S16) pasa cercana a las escombreras de la mina Angostura. Presenta un nivel de contaminación ligero, con valores de pH próximo a 5 y concentraciones de metales tóxicos inferiores a 10 mg/L. Este arroyo se seca completamente en el estiaje.

Tabla IV.1.12. Valores medios y desviación estándar de los parámetros analizados en las riveras Seca y Escalada.

	S16		S17		S18	S19	
	Media	D.E.	Media	D.E.	Media	Media	D.E.
N	7		7		1	7	
pH	5.02	0.91	7.52	0.40	2.60	5.67	1.25
Eh (mV)	515	71	411	43	553	412	102
CE (µS/cm)	405	235	244	79	3870	369	187
Q (L/s)	2588	6082	1524	2143	n.d.	1089	1747
Al (mg/L)	6.23	10.2	0.16	0.32	262	1.39	1.81
As (µg/L)	<l.d.	1.10	<l.d.	2.49	73.4	<l.d.	2.31
Be (µg/L)	<l.d.	0.49	<l.d.		9.00	<l.d.	0.45
Ca (mg/L)	5.47	4.37	16.9	9.02	84.8	18.0	11.7
Cd (µg/L)	3.97	6.92	<l.d.	6.62	23.8	<l.d.	6.60
Co (µg/L)	35.3	48.1	3.36	6.96	557	16.8	19.1
Cr (µg/L)	<l.d.	1.36	<l.d.	0.87	24.6	<l.d.	0.91
Cu (mg/L)	0.76	1.12	<l.d.	0.07	2.60	0.12	0.18
Fe (mg/L)	0.58	0.55	0.13	0.31	1205	8.19	11.6
K (mg/L)	1.05	0.81	0.84	0.20	0.30	0.76	0.26
Li (µg/L)	9.47	9.66	<l.d.	6.20	399	10.7	11.7
Mg (mg/L)	12.4	14.3	7.98	3.68	203	11.6	7.64
Mn (mg/L)	0.29	0.35	<l.d.	0.12	28.0	0.73	0.83
Mo (µg/L)	<l.d.	0.74	<l.d.	2.64	22.2	<l.d.	2.08
Na (mg/L)	7.46	4.13	10.5	4.43	9.31	9.44	4.06
Ni (µg/L)	11.9	17.8	<l.d.	4.62	154	8.02	11.8
Pb (µg/L)	4.39	5.50	4.20	6.29	109	4.77	7.91
Sb (µg/L)	<l.d.	2.01	<l.d.	1.19	<l.d.	<l.d.	1.66
Se (µg/L)	<l.d.	2.91	<l.d.	2.09	<l.d.	<l.d.	1.44
Si (mg/L)	4.45	4.06	5.44	2.86	41.5	5.85	2.58
Sn (µg/L)	12.9	19.2	18.6	45.3	243	18.7	44.4
Sr (µg/L)	29.7	22.7	116	178	623	127	192
Zn (mg/L)	0.35	0.38	0.14	0.21	9.51	0.28	0.41
HCO ₃ (mg/L)	3.62	4.22	96.3	44.9	n.d.	27.5	22.3
SO ₄ (mg/L)	115	150	17.4	4.76	4420	116	99.9

D.E.: Desviación estándar; N: número de muestras; <l.d.: por debajo del límite de detección; nd: no determinado

La rivera Escalada, con una cuenca de 91 km², presenta un caudal permanente a lo largo del año. Presenta una buena calidad antes de llegar a la mina San Miguel (S17) con valores medios de pH de 7.5 y 204 µS/cm de conductividad eléctrica.

Los lixiviados de la mina San Miguel emergen al exterior a través de los pozos construidos para la explotación de piritita y calcopiritita, como minerales principales, y esfalerita y galena como accesorios. Pinedo Vara (1963) estima que desde el año 1859 se ha extraído un total de 1290000 toneladas de piritita de sus instalaciones. El vertido (S18) posee un alto contenido en Fe (1.2 g/L), sulfatos (4.4 g/L) y Al (262 mg/L). La concentración del resto de metales no es tan elevada.

Tras recibir este vertido, el valor medio de pH de la riera Escalada disminuye hasta 5.7 y la conductividad aumenta hasta 369 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (punto S19). La mayoría de los metales tóxicos quedan retenidos en los precipitados que se producen debido al aumento de pH.

1.3.5. Rivera del Olivargas. Puntos S20 / S33

Las principales minas de este sector son: Confesionarios, Aguas Teñidas, Cueva de la Mora y La Zarza. Los datos analíticos obtenidos de las muestras estudiadas en la riera del Olivargas (Figura IV.1.37) se recogen en la tabla IV.1.13.

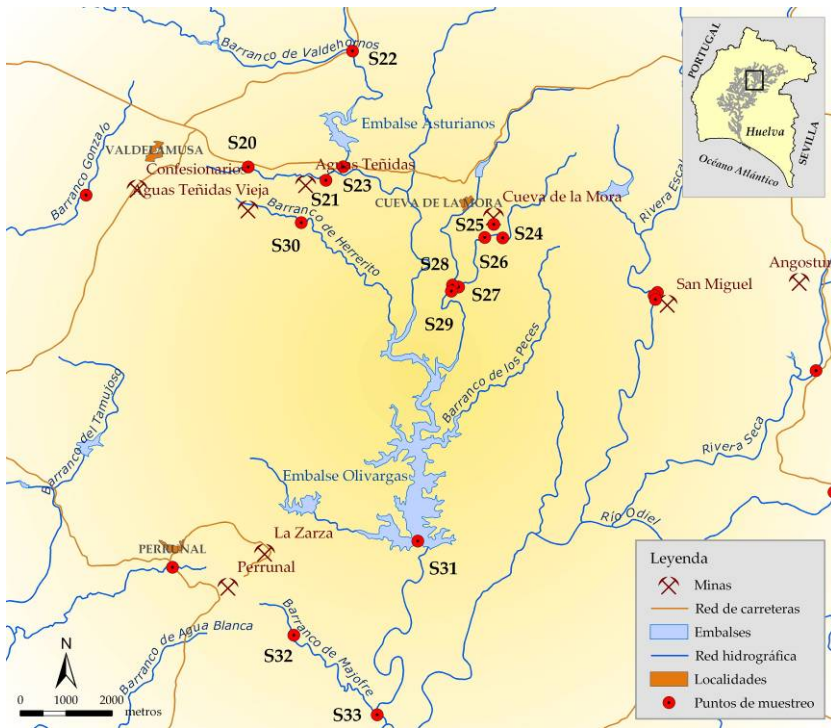


Figura IV.1.37. Mapa entorno riera del Olivargas

La mina Confesionarios está situada próxima a Valdelamusa. Sus lixiviados contaminan el río Oraque, como ya se ha comentado, y al Barranco Fuente del Valle (S20), afluente de la riera del Olivargas. La contaminación de este arroyo (pH 3,5 y conductividad eléctrica 760 $\mu\text{S}/\text{cm}$) se agrava cuando recibe los lixiviados de la mina de Aguas Teñida (S21).

Aguas Teñidas es un depósito reciente que se descubrió a mediados de los años 80. Se trata de una mina de interior con mineralizaciones de piritita y blenda, principalmente. Recientemente se ha reiniciado su explotación. Antes de su reapertura, el lixiviado que se

generaba poseía elevadas concentraciones de Fe (199 mg/L) y Zn (119 mg/L). Aguas abajo estos lixiviados se unen con un arroyo de buena calidad procedente de un pequeño embalse (Los Asturianos, S22 y S23). Por la parte sur, los lixiviados mineros de la antigua mina de Aguas Teñidas contaminan gravemente otro pequeño arroyo (Barranco del Herrerito, S30), que presenta un pH muy bajo (2.75) y elevados valores de conductividad eléctrica (2386 $\mu\text{S/cm}$) y concentraciones de metales tóxicos.

Tabla IV.1.13. Valores medios obtenidos de las muestras tomadas en la rívera del Olivargas

	S20	S21	S22		S23		S24	S25		S26	
	1	1	Media	D.E.	Media	D.E.	1	Media	D.E.	Media	D.E.
N	1	1	3		2		4		11		
pH	3.54	4.33	8.39	0.54	7.71	0.01	6.55	3.24	0.18	3.26	0.44
Eh (mV)	n.d.	n.d.	406	71	370		n.d.	591	5	669	20
CE ($\mu\text{S/cm}$)	760	1501	172	8	137	23	295	4538	93	2506	1649
Q (L/s)	n.d.	n.d.	665		70	14	7	n.d.		308	755
Al (mg/L)	12.9	1.60	0.13	0.18	0.19	0.27	1.24	100	14.5	52.4	40.8
As ($\mu\text{g/L}$)	10.7	252	<l.d.	2.15	3.83	2.48	5.22	229	179	21.1	23.1
Be ($\mu\text{g/L}$)	<l.d.	<l.d.	<l.d.	0.72	<l.d.		<l.d.	16.8	7.34	15.6	14.7
Ca (mg/L)	41.2	170	6.03	2.46	9.39	2.68	13.0	288	26.4	150	124
Cd ($\mu\text{g/L}$)	14.2	66.1	5.89	9.94	<l.d.	0.29	16.4	611	205	262	199
Co ($\mu\text{g/L}$)	57.0	664	6.71	10.5	8.28	0.15	16.9	1039	152	623	603
Cr ($\mu\text{g/L}$)	6.49	<l.d.	<l.d.	0.86	<l.d.	0.87	<l.d.	4.10	3.85	7.70	9.74
Cu (mg/L)	2.37	0.69	<l.d.	0.11	<l.d.		0.67	4.25	2.62	3.40	2.33
Fe (mg/L)	11.6	199	0.29	0.46	0.27	0.39	0.89	338	72.1	110	94.0
K (mg/L)	2.63	3.28	0.47	0.31	1.49	0.03	0.96	1.73	1.15	0.95	0.61
Li ($\mu\text{g/L}$)	23.3	56.6	5.95	9.83	14.6	0.07	17.6	352	82.9	242	201
Mg (mg/L)	35.1	84.4	3.94	1.59	7.11	1.63	17.2	332	23.1	145	120
Mn (mg/L)	1.62	18.8	<l.d.	0.05	<l.d.	0.02	0.37	24.1	1.86	20.4	19.0
Mo ($\mu\text{g/L}$)	<l.d.	<l.d.	<l.d.	0.90	<l.d.		<l.d.	14.1	13.4	13.6	18.8
Na (mg/L)	21.2	24.9	5.78	1.98	8.10	0.99	10.3	18.4	6.84	16.6	9.87
Ni ($\mu\text{g/L}$)	24.5	329	<l.d.	7.64	<l.d.	3.35	17.6	962	139	504	448
Pb ($\mu\text{g/L}$)	18.5	234	<l.d.	2.80	12.4	1.02	32.0	184	59.8	242	203
Sb ($\mu\text{g/L}$)	<l.d.	<l.d.	<l.d.	0.09	<l.d.	0.19	<l.d.	29.6	41.9	28.6	50.1
Se ($\mu\text{g/L}$)	<l.d.	<l.d.	<l.d.		<l.d.		<l.d.	27.7	37.3	27.5	46.2
Si (mg/L)	5.21	0.71	4.38	1.56	3.49	4.45	0.22	34.8	13.2	17.8	20.2
Sn ($\mu\text{g/L}$)	39.6	41.4	<l.d.	2.31	37.1	1.78	36.1	82.5	119	46.3	70.5
Sr ($\mu\text{g/L}$)	121	204	36.4	26.0	43.9	6.60	51.7	262	26.0	626	1146
Zn (mg/L)	3.16	119	0.25	0.35	<l.d.		5.47	425	35.9	236	191
HCO ₃ (mg/L)	n.d.	n.d.	63.0	3.58	56.5	16.3	6.00	n.d.		n.d.	
SO ₄ (mg/L)	448	1108	9.47	1.31	16.6	3.87	120	3509	626	1845	1482

D.E.: Desviación estándar; N: número de muestras; <l.d.: por debajo del límite de detección; nd: no determinado

Otra importante mina de este sector es Cueva de la Mora, situada al noreste (Figura IV.1.37). Este yacimiento se explotó hasta los años 60 para la obtención de Zn, con una producción estimada de más de 1 millón de toneladas de mineral desde 1876 (Pinedo Vara, 1963). El lixiviado que se genera en esta mina (S25) se caracteriza por elevadísimas concentraciones de Zn (425 mg/L de media). Este lixiviado desemboca en el arroyo Monte Romero, que antes de su paso por Cueva de la Mora, presenta un pH de 6.5 pero concentraciones de sulfatos y metales tóxicos (5.5 mg/L de Zn) elevados para un arroyo natural (punto S24, tabla IV.1.13). Aunque no existe ninguna mina reciente se tiene constancia de la existencia de una mina en

la época romana (Pinedo Vara, 1963), situada a 1 km al este de Cueva de la Mora, en cuyas escombreras aún después de 2000 años se seguirían produciendo lixiviados ácidos.

Tabla IV.1.13 continuación. Valores medios obtenidos de las muestras tomadas en la rivera del Olivargas

	S27	S28	S29	S30		S31		S32		S33
				Media	D.E.	Media	D.E.	Media	D.E.	
N	1	1	1	7		8		7		1
pH	2.91	6.41	3.26	2.75	0.22	7.01	0.35	2.68	0.09	4.96
Eh (mV)	717	330	710	713	28	434	36	735	36	469
CE (µS/cm)	2420	204	1524	2386	746	209	25	3113	987	191
Q (L/s)	30	5	35	51	122	n.d.		47	85	n.d.
Al (mg/L)	47.7	<l.d.	25.7	48.6	23.3	0.21	0.33	87.4	46.3	0.75
As (µg/L)	14.5	<l.d.	12.3	23.8	21.5	<l.d.	2.29	316	248	5.13
Be (µg/L)	10.0	<l.d.	5.92	<l.d.	1.94	<l.d.	0.41	9.30	9.05	<l.d.
Ca (mg/L)	93.3	11.9	58.3	46.1	25.2	9.75	3.32	119	68.8	8.13
Cd (µg/L)	296	<l.d.	168	182	89.4	<l.d.	6.41	60.6	35.9	<l.d.
Co (µg/L)	394	8.32	229	50.7	29.8	<l.d.	6.20	796	575	9.13
Cr (µg/L)	5.87	<l.d.	3.48	22.9	14.1	<l.d.	0.79	23.3	16.2	<l.d.
Cu (mg/L)	4.86	<l.d.	2.99	9.70	6.05	<l.d.	0.07	11.2	6.71	<l.d.
Fe (mg/L)	40.6	<l.d.	22.1	90.1	43.4	0.11	0.27	233	109	1.58
K (mg/L)	1.14	1.52	1.32	0.51	0.38	0.83	0.33	0.90	0.28	0.67
Li (µg/L)	123	14.4	71.6	163	99.8	7.35	7.29	396	275	<l.d.
Mg (mg/L)	117	8.71	67.4	61.2	32.7	5.89	1.89	145	99.0	5.00
Mn (mg/L)	26.2	<l.d.	11.9	5.80	2.96	0.19	0.14	46.8	34.6	0.49
Mo (µg/L)	<l.d.	<l.d.	<l.d.	11.1	7.38	<l.d.	1.64	18.1	19.6	5.55
Na (mg/L)	13.1	10.4	12.4	13.5	8.53	7.38	2.03	17.6	9.15	7.52
Ni (µg/L)	408	<l.d.	231	116	60.0	<l.d.	5.17	770	566	9.79
Pb (µg/L)	171	10.4	108	786	979	9.99	15.8	130	89.8	10.9
Sb (µg/L)	<l.d.	<l.d.	<l.d.	22.5	18.1	<l.d.	2.55	40.8	47.4	<l.d.
Se (µg/L)	<l.d.	<l.d.	<l.d.	24.5	22.2	<l.d.	2.32	46.1	58.9	<l.d.
Si (mg/L)	19.0	5.56	14.1	17.7	19.8	3.89	1.58	17.4	14.5	3.81
Sn (µg/L)	37.8	37.2	37.7	10.8	8.74	16.5	41.5	15.6	18.0	110
Sr (µg/L)	144	53.2	108	154	74.0	51.2	42.0	223	120	139
Zn (mg/L)	143	<l.d.	86.2	56.3	28.3	0.78	0.43	16.7	9.86	<l.d.
HCO ₃ (mg/L)	n.d.	62.4	n.d.	n.d.		26.3	8.30	n.d.		<l.d.
SO ₄ (mg/L)	1485	34.3	882	1154	564	41.0	14.9	2252	1188	31.6

D.E.: Desviación estándar; N: número de muestras; <l.d.: por debajo del límite de detección; nd: no determinado

No obstante, es tras recibir el vertido de Cueva de la Mora (punto S26), cuando el arroyo Monte Romero sufre una drástica contaminación (pH medio de 3,3 y concentraciones de Zn de hasta 584 mg/L). Aguas abajo se le une otro pequeño arroyo no contaminado (S28) procedente del pantano del Toril, que hace que los contaminantes se diluyan levemente (S29).

Todos estos arroyos confluyen en el embalse del Olivargas que, con una capacidad de 28.5 hm³, era utilizado para el abastecimiento de las minas de Almagrera. A pesar del aporte contaminante que recibe posee aguas con valores de pH neutro y concentraciones muy bajas de metales tóxicos (S31).

Aguas abajo del embalse un nuevo vertido (S32) procedente de las minas de La Zarza, con una elevada carga contaminante (pH 2.7, Fe 233 mg/L, Al 87 mg/L, sulfatos 2252 mg/L, etc.), hace que la rivera del Olivargas presente valores de pH próximos a 5 antes de su unión con el río Odiel (S33). La mina de la Zarza, ya explotadas por tartesios y romanos, alcanzó una producción de mineral de más de 27 millones de toneladas desde 1859 hasta 1960 (Pinedo Vara, 1963).

En la gráfica de la figura IV.1.38 se ha representado la evolución de algunos de los parámetros medidos en las muestras tomadas desde el arroyo Monte Romero, antes del vertido de la mina Cueva de la Mora, hasta la desembocadura del arroyo del Olivargas al río Odiel. Los lixiviados de Cueva de la Mora aumentan las concentraciones de sulfatos, Zn, Fe, Al, Co, Ni y Pb, etc. Posteriormente disminuyen progresivamente a medida que se alejan del foco contaminante, de manera más acentuada para metales como el Fe y Se (este último desaparece de la disolución poco después del vertido).

La disminución más fuerte de los contenidos en contaminantes se produce tras el paso por el embalse. Los mecanismos de autodepuración en este embalse se tratarán detalladamente en el apartado 5 de este mismo capítulo de resultados.

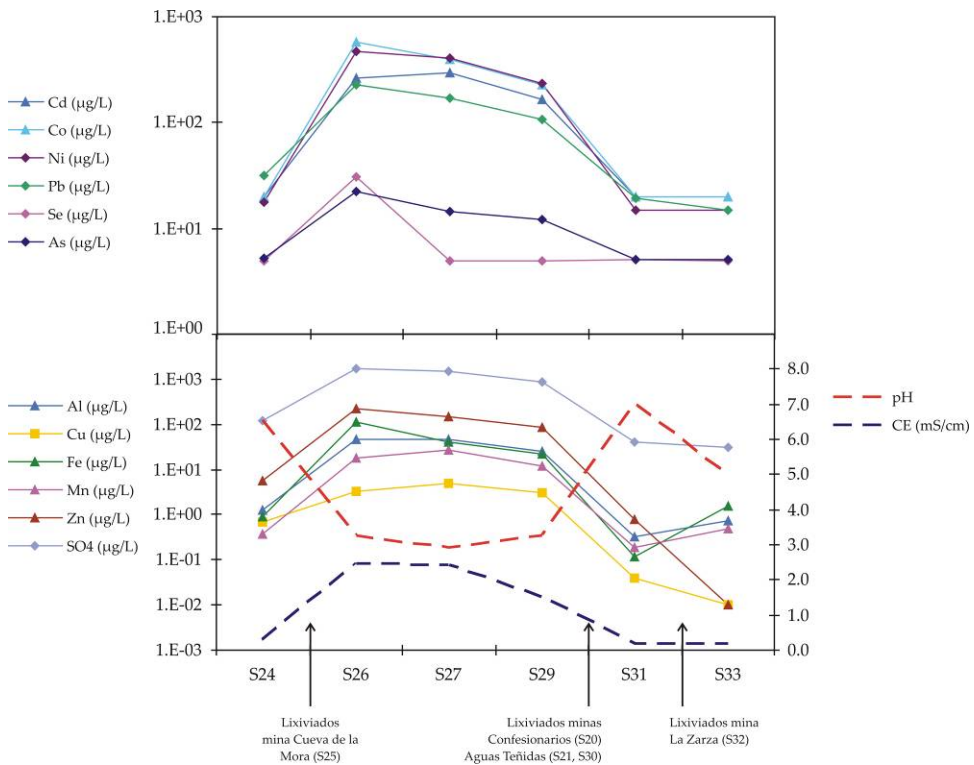


Figura IV.1.38. Evolución de los contaminantes en el la cuenca del Olivargas a través del arroyo Monte Romero

1.3.6. Entorno rivera del Villar. Puntos S34 / S45

El río Odiel a la altura del puente Santa Rosa (cruce con la carretera entre Calañas y Zalamea la Real), presenta un pH medio de 3.5 y concentraciones de 84 mg/L de Al, 9 mg/L de Cu, 10 mg/L de Fe, 21 mg/L de Zn y 1300 mg/L de sulfatos (punto S34, tabla IV.1.14, figura IV.1.39).

Tabla IV.1.14. Datos analíticos medios de las muestras tomadas en el entorno de la rivera del Villar

	S34		S35		S36		S37	S38		S39
	Media	D.E.	Media	D.E.	Media	D.E.		Media	D.E.	
N	14		2		2		1	7		1
pH	3.53	0.59	7.10	0.23	6.39	0.12	6.88	3.67	1.09	6.48
Eh (mV)	645	83	399		393	60	438	610	126	399
CE ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	1743	1282	327	33	356	71	354	1512	1571	363
Q (L/s)	n.d.		40		n.d.		n.d.	247	163	n.d.
Al (mg/L)	84.1	81.4	<1.d.	0.04	<1.d.		<1.d.	40.4	55.6	0.36
As ($\mu\text{g}/\text{L}$)	9.57	24.0	4.63	0.35	<1.d.		<1.d.	21.8	35.7	<1.d.
Be ($\mu\text{g}/\text{L}$)	4.58	5.96	<1.d.		<1.d.		<1.d.	<1.d.	2.03	<1.d.
Ca (mg/L)	64.0	45.2	25.4	1.28	27.5	6.12	25.9	54.1	46.8	24.5
Cd ($\mu\text{g}/\text{L}$)	88.2	75.9	<1.d.	0.69	8.92	12.6	17.9	59.5	76.1	<1.d.
Co ($\mu\text{g}/\text{L}$)	501	496	8.88	0.27	8.85	12.5	17.9	539	709	27.0
Cr ($\mu\text{g}/\text{L}$)	5.75	9.58	<1.d.	0.11	<1.d.	1.40	<1.d.	16.0	27.8	<1.d.
Cu (mg/L)	9.37	7.90	<1.d.	0.01	<1.d.	0.13	0.19	16.8	21.8	0.16
Fe (mg/L)	10.3	9.74	<1.d.		0.41	0.55	0.81	86.1	123	0.20
K (mg/L)	3.42	2.75	2.55	0.67	2.06	0.43	1.32	0.89	0.25	1.36
Li ($\mu\text{g}/\text{L}$)	153	149	14.6	0.19	8.92	12.6	17.7	62.2	77.5	16.8
Mg (mg/L)	117	106	15.5	2.61	14.8	4.26	16.5	43.5	39.4	16.3
Mn (mg/L)	15.5	16.1	<1.d.	0.02	<1.d.	0.05	0.10	5.33	6.52	0.35
Mo ($\mu\text{g}/\text{L}$)	13.6	25.7	<1.d.		<1.d.	0.73	<1.d.	11.7	21.1	<1.d.
Na (mg/L)	19.3	9.78	18.4	0.25	21.8	0.86	17.2	18.1	4.27	15.0
Ni ($\mu\text{g}/\text{L}$)	254	259	5.03	2.04	7.52	10.6	12.9	101	129	8.76
Pb ($\mu\text{g}/\text{L}$)	52.5	82.0	12.4	0.62	<1.d.		23.6	143	143	15.1
Sb ($\mu\text{g}/\text{L}$)	21.2	48.4	<1.d.	0.88	<1.d.	2.19	<1.d.	20.1	36.8	<1.d.
Se ($\mu\text{g}/\text{L}$)	29.1	58.2	<1.d.		<1.d.	3.03	<1.d.	27.5	44.2	<1.d.
Si (mg/L)	10.4	12.0	2.33	3.10	1.80	1.50	0.42	13.0	20.4	3.93
Sn ($\mu\text{g}/\text{L}$)	42.3	72.7	37.4	0.74	<1.d.		n.a	13.2	20.5	38.6
Sr ($\mu\text{g}/\text{L}$)	312	655	60.8	3.99	85.8	45.6	125	118	113	58.9
Zn (mg/L)	20.6	18.5	<1.d.	0.01	0.30	0.42	0.53	21.9	29.6	0.28
HCO ₃ (mg/L)	n.d.		129	27.4	114	19.9	95.8	3.83	10.1	64.0
SO ₄ (mg/L)	1264	1141	48.4	3.57	50.5	13.8	64.9	957	1176	109

D.E.: Desviación estándar; N: número de muestras; <1d.: por debajo del límite de detección; nd: no determinado

Aguas abajo de este punto (Figura IV.1.40), desemboca por su margen derecha el arroyo del Batán y por su izquierda la rivera del Villar, ambos afectados por drenajes ácidos de minas.

El arroyo del Batán (punto S42) transporta los vertidos de las balsas de Almagrera, una antigua fábrica de ácido sulfúrico en las inmediaciones de las minas de Sotiel. Con un elevado caudal que mantiene incluso en la época estival (294 L/s de media anual), llega al Odiel con concentraciones de Fe que varían entre los 0.6 y los 272 mg/L. Esta alta variabilidad es debida a los procesos de tratamiento que se realizan en dichas balsas. Como consecuencia se tienen elevadas concentraciones de Ca (máximo de hasta 1123 mg/L)

coincidiendo con los mayores valores de pH y bajas concentraciones de metales tóxicos. Estos lixiviados se caracterizan por altas concentraciones de Pb con un máximo de hasta 6 mg/L, la más alta registrada en toda la cuenca.

Tabla IV.1.14 continuación. Datos analíticos medios de las muestras tomadas en el entorno de la rivera del Villar

	S40		S41		S42		S43	S44	S45	
	Media	D.E.	Media	D.E.	Media	D.E.			Media	D.E.
N	7		8		7		1	1	17	
pH	3.25	0.17	5.44	1.10	3.80	1.16	3.92	3.09	3.40	0.65
Eh (mV)	556	57	365	162	591	148	591	n.d.	666	73
CE (µS/cm)	3716	150	759	872	3521	1105	1010	1300	1798	1046
Q (L/s)	n.d.		3812	1242	263	317	400	n.d.	80	
Al (mg/L)	63.3	12.5	4.85	11.8	23.0	25.3	31.5	19.7	74.5	52.9
As (µg/L)	1518	560	5.14	8.87	311	438	25.5	19.0	203	777
Be (µg/L)	6.12	0.50	<l.d.	1.29	<l.d.	1.87	<l.d.	<l.d.	3.59	3.85
Ca (mg/L)	150	18.9	41.9	35.6	481	336	53.1	65.2	71.7	47.5
Cd (µg/L)	108	40.4	10.4	17.4	64.8	48.1	37.2	49.7	82.8	49.9
Co (µg/L)	1053	228	111	207	436	492	190	307	470	330
Cr (µg/L)	10.5	3.72	<l.d.	2.52	122	154	<l.d.	3.42	7.82	9.33
Cu (mg/L)	12.0	7.00	0.72	1.28	3.75	4.19	3.81	3.27	9.12	5.25
Fe (mg/L)	651	127	8.72	5.40	94.7	115	3.12	38.5	12.8	7.91
K (mg/L)	1.62	0.23	1.33	0.35	2.33	1.26	2.00	2.93	2.76	1.52
Li (µg/L)	314	22.7	41.3	70.7	147	111	74.8	47.1	135	98.7
Mg (mg/L)	113	26.3	26.4	22.3	135	128	47.9	78.0	111	74.1
Mn (mg/L)	38.9	5.72	4.18	8.40	36.4	45.7	5.01	25.8	15.8	11.5
Mo (µg/L)	16.7	2.78	<l.d.	3.28	21.0	25.6	<l.d.	<l.d.	12.8	18.5
Na (mg/L)	23.3	2.13	20.2	5.97	40.3	19.6	16.7	13.7	19.4	8.52
Ni (µg/L)	824	225	72.9	141	196	273	87.3	239	241	176
Pb (µg/L)	155	62.5	21.4	43.6	1185	2110	9.18	225	111	131
Sb (µg/L)	19.0	26.0	6.54	9.96	86.3	138	<l.d.	<l.d.	20.3	29.5
Se (µg/L)	25.8	35.3	<l.d.	1.98	52.9	66.6	<l.d.	<l.d.	25.2	37.3
Si (mg/L)	26.9	8.66	5.60	7.82	4.51	2.72	8.45	9.84	11.5	10.7
Sn (µg/L)	150	107	40.3	82.1	50.3	93.2	n.a	37.1	33.5	58.1
Sr (µg/L)	602	438	366	783	801	1252	77.4	117	276	566
Zn (mg/L)	59.7	7.59	5.03	9.42	45.0	47.4	6.37	47.1	19.6	13.2
HCO ₃ (mg/L)	n.d.		36.6	31.4	4.46	11.8	n.d.	n.d.	n.d.	
SO ₄ (mg/L)	2544	380	263	337	2620	1333	565	819	1207	773

D.E.: Desviación estándar; N: número de muestras; <l.d.: por debajo del límite de detección; nd: no determinado

La rivera del Villar es uno de los afluentes más importantes del Odiel. Nace en las inmediaciones del Pozo del Hornito, posee una cuenca de 117 km² de superficie y un elevado caudal. La rivera del Villar presenta una buena calidad en su parte alta, tal y como reflejan las muestras tomadas en los puntos S35, S36 y S37. La composición química de estos arroyos refleja una facies bicarbonatada mixta (Figura IV.1.41), con una conductividad eléctrica próxima a 350 µS/cm. Las ligeras concentraciones de metales como Fe y Zn pueden deberse a una pequeña afección por algunas mineralizaciones de Mn que se encuentran al este de la vertiente del arroyo de Palanco, siendo estas muestras las que poseen mayor tendencia hacia aguas sulfatadas según el diagrama Piper de la figura IV.1.41.

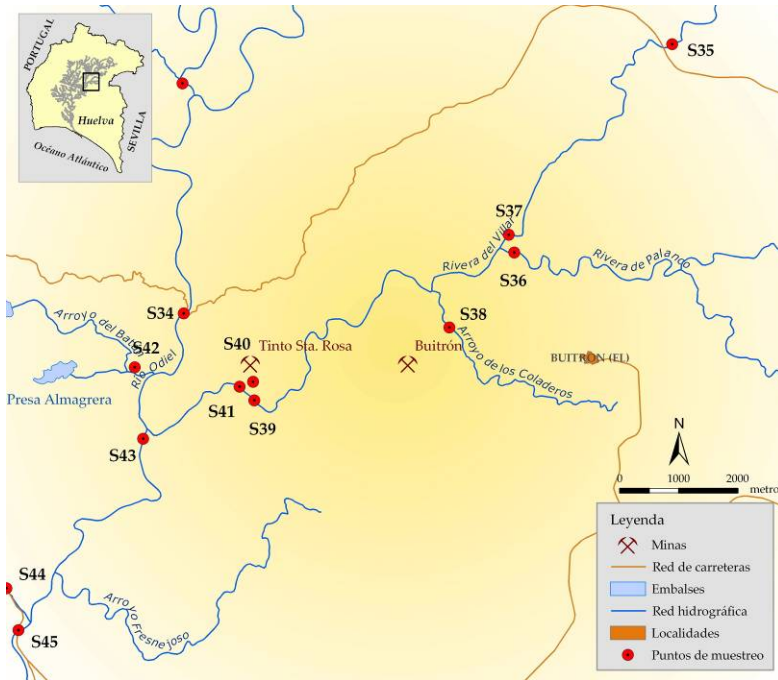


Figura IV.1.39. Mapa entomo rivera del Villar

En el tramo medio de la rivera del Villar vierten los lixiviados de la mina del Castillo del Buitrón, a través del arroyo de Los Coladeros (S38). La mina del Buitrón se encuentra en el término municipal de Zalamea la Real. La explotación de sus dos masas piríticas empezó a mediados del siglo XIX y finalizó en 1941 (Pinedo Vara, 1963). Como consecuencia el arroyo de los Coladeros presenta una alta concentración de sulfatos y otros contaminantes (86 mg/L de Fe).

A pesar de que la rivera del Villar recibe los lixiviados de la mina del Buitrón (junto con otras minas de menor entidad, como la mina de la Gloria y la mina de los Bueyes), no presenta un alto grado de contaminación hasta su paso por la mina de Tinto Santa Rosa (Figura V.1.42). Antes de esta mina (S39), la rivera tiene un pH de 6.5 y una concentración en bicarbonatos de 64 mg/L (Tabla IV.1.14).

La mina de Tinto Santa Rosa pertenece al término municipal de Zalamea la Real. Hasta 1931 se explotaron mineralizaciones de pirita, calcopirita y arsenopirita, entre otros, tanto a cielo abierto como interior. La producción total estimada entre los años 1901 y 1931 fue de 1.42 millones de toneladas (Pinedo Vara, 1963). El lixiviado que produce (Figura IV.1.43, punto S40) posee concentraciones máximas de hasta 2.2 mg/L en As y 800 mg/L en Fe, así como elevadas concentraciones de Co, Ni y Sn.



Figura IV.1.40. Río Odiel después de los vertidos de Almagrera.

Los mayores contenidos en metales y sulfatos, así como los menores valores de pH en la rivera del Villar (punto S41), pertenecen a muestras tomadas en los meses de verano, cuando prácticamente todo el caudal que transporta la rivera del Villar procede del vertido de la mina.

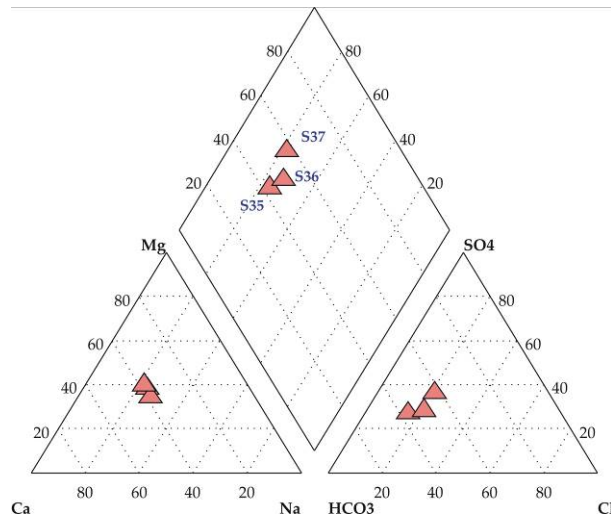


Figura IV.1.41. Diagrama Piper de las aguas de la rivera del Villar en su tramo no afectado



Figura IV.1.42. Degradación de la riberia del Villar por los vertidos de la mina Tinto Santa Rosa (obsérvese el cambio de color del río en la parte derecha de la fotografía)

A un par de kilómetros de la mina Tinto Santa Rosa, las aguas de la riberia del Villar desemboca en el Río Odiel. Aproximadamente 5 km aguas abajo, drenan hacia el Odiel los lixiviados que originan las minas de Sotiel (S44). Este lixiviado posee un pH de 3, conductividad eléctrica de 1.3 mS/cm, 39 mg/L de Fe, 20 mg/L de Al y 26 mg/L de Mn.

Las muestras tomadas en el punto S45 pertenecen al Río Odiel justo después de recibir los vertidos de las minas de Sotiel (Figura IV.1.44).



Figura IV.1.43. Detalle del vertido de la mina Tinto Santa Rosa a la riberia del Villar. Punto S40.

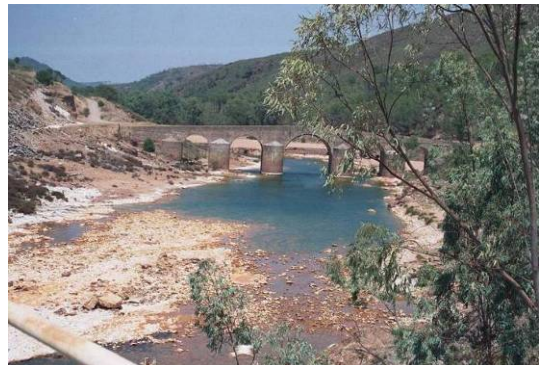


Figura IV.1.44. Antiguo puente del río Odiel a su paso por Sotiel Coronada (Punto S45).

A pesar de los aportes contaminantes de las minas del Buitrón, Tinto Santa Rosa, balsas de Almagrera y Sotiel, en este punto el Odiel posee una calidad muy similar a la del punto S34. Los niveles medios de los parámetros analizados son similares, excepto para algunos elementos como el plomo (Tabla IV.1.14 continuación), que es aproximadamente el doble en el punto S45.

1.3.7. Entorno mina Campanario. Puntos S46 / S48

A 7 kilómetros al suroeste de Valverde del Camino se encuentran las minas de Campanario y Descamisada. Estos depósitos ferruginosos encajados entre pizarras (Pinedo Vara, 1963), drenan hacia el Odiel a través del Barranco de Aguas Agrias (muestra S46, tabla IV.1.15, figura IV.1.45). La carga contaminante que este arroyo aporta al río Odiel es elevada debido a los altos contenidos en Al, Fe, Ni, Pb y Zn principalmente, aunque en verano se seca completamente.

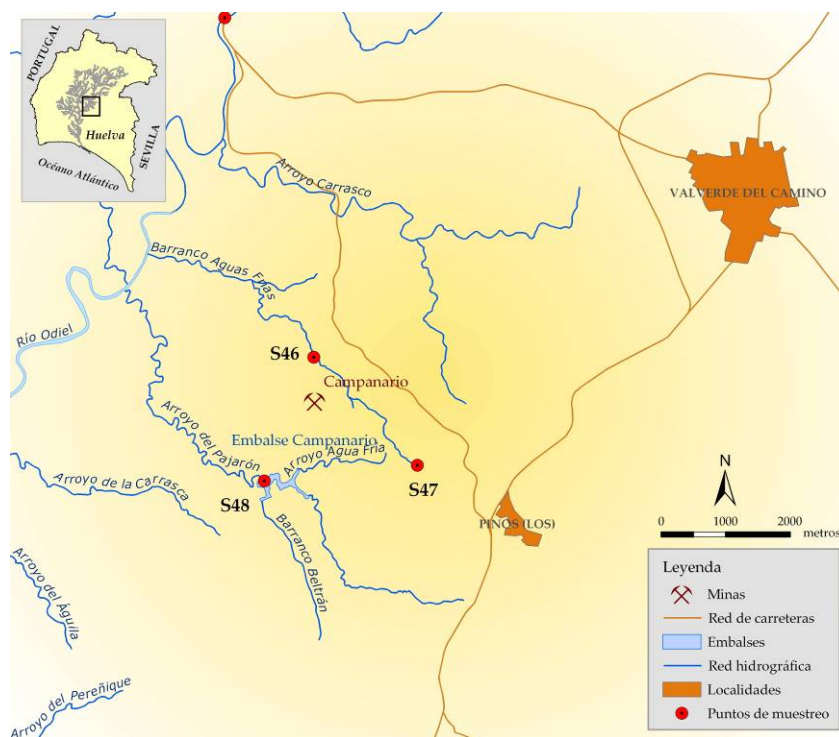


Figura IV.1.45. Mapa entorno mina Campanario

Pocos kilómetros al este de la mina Campanario se encuentran los pozos de la mina Cruz Infante (Figura IV.1.46). Sus lixiviados fluyen a través del Barranco de Aguas Agrias (S47) antes de que éste reciba los drenajes de la mina Campanario.

Tabla IV.1.15. Valores medios de los parámetros analizados en el entorno de la mina Campanario

	S46		S47	S48		S46		S47	S48
	Media	D.E.				Media	D.E.		
N	5		1	1					
pH	3.23	0.31	2.69	6.85	Mg (mg/L)	30.3	19.5	25.1	6.12
Eh (mV)	708	54	n.d.	n.d.	Mn (mg/L)	4.32	2.95	2.22	<l.d.
CE (µS/cm)	1138	626	1115	145	Mo (µg/L)	<l.d.	3.29	<l.d.	<l.d.
Q (L/s)	64	31	n.d.	n.d.	Na (mg/L)	17.3	8.12	23.3	11.7
Al (mg/L)	8.35	6.99	10.4	<l.d.	Ni (µg/L)	70.2	53.5	132	<l.d.
As (µg/L)	29.4	34.7	67.9	3.01	Pb (µg/L)	42.1	49.8	22.1	13.6
Be (µg/L)	<l.d.	0.8	<l.d.	<l.d.	Sb (µg/L)	7.04	8.51	<l.d.	<l.d.
Ca (mg/L)	36.2	26.3	40.5	7.12	Se (µg/L)	6.05	10.2	<l.d.	<l.d.
Cd (µg/L)	6.26	8.76	13.2	<l.d.	Si (mg/L)	7.71	8.14	12.4	0.2
Co (µg/L)	55.1	42.7	61.6	8.57	Sn (µg/L)	<l.d.	1.66	38.3	40.5
Cu (mg/L)	0.62	0.4	0.15	<l.d.	Sr (µg/L)	98.3	56.2	120	46
Fe (mg/L)	21.9	17.4	86.9	<l.d.	Zn (mg/L)	5.8	4.25	0.84	<l.d.
K (mg/L)	1.23	0.29	4.12	1.84	HCO ₃ (mg/L)	n.d.	n.d.	54	
Li (µg/L)	44.3	34.1	35.3	14.1	SO ₄ (mg/L)	399	285	515	17.7

D.E.: Desviación estándar; N: número de muestras; <l.d.: por debajo del límite de detección; nd: no determinado

Este vertido contiene 11 mg/L de Al, 87 mg/L de Fe y 515 mg/L de sulfatos. La conductividad eléctrica y el pH son de 1100 µS/cm y 2.7 respectivamente, y el contenido en metales tales como Zn, Cu, Mn, Co, etc es bajo (Figura IV.1.46).



Figura IV.1.46. Lixiviados de los pozos de la mina Cruz Infante. Punto S47.

A pocos metros del pozo Cruz Infante se encuentran los pozos de la mina Cibeles. Son depósitos de poca magnitud, cuyo lixiviado confluye en el embalse de Campanario. Debido al bajo caudal de este vertido, las aguas del embalse tienen una buena calidad (S48), con un pH de 7 y conductividad en torno a 150 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

1.3.8. Entorno mina La Torerera (puntos S49 / S54) y Gibrleón (punto S91)

A unos 9 km al sur de la localidad de Calañas se ubican las instalaciones de La Torerera, una mina de interior explotada hasta 1960. Desde 1925 hasta su cierre se ha estimado una explotación de 424000 toneladas de mineral. Los lixiviados que fluyen de sus pozos (S53) recorren una distancia considerable antes de desembocar sobre el arroyo Galaparosa con un pH medio de 2.8 y concentraciones medias de 67 mg/L de Fe, 57 mg/L de Al, 1.9 g/L de sulfatos, etc. (Tabla IV.1.16, figura IV.1.47).

Tabla IV.1.16. Valores medios obtenidos en las muestras del entorno de la mina La Torerera y Gibrleón

	S49	S50	S51	S52	S53		S54		S91	
					Media	D.E.	Media	D.E.	Media	D.E.
N	1	1	1	1	2		5		12	
pH	6.6	6.8	7.16	7.4	2.82	0.05	4.82	0.91	3.76	0.52
Eh (mV)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	674		492	104	572	139
CE ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	192	148	241	248	2945	1181	638	285	1130	539
Q (L/s)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	15		621	346	n.d.	
Al (mg/L)	<1.d.	<1.d.	<1.d.	0.16	56.7	7.87	6.12	6.04	37.7	31.0
As ($\mu\text{g}/\text{L}$)	7.85	3.59	4.01	4.1	75	30	<1.d.	4.44	3.24	5.52
Be ($\mu\text{g}/\text{L}$)	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	4.25	0.63	<1.d.	0.23	1.73	2.47
Ca (mg/L)	12.1	9.14	15.5	15.1	216	67.5	41.9	17.8	52.7	23.8
Cd ($\mu\text{g}/\text{L}$)	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	54.8	22.4	4.52	3.05	38.7	24.5
Co ($\mu\text{g}/\text{L}$)	8.43	8.44	8.27	10.7	831	425	86.9	50	259	152
Cr ($\mu\text{g}/\text{L}$)	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	15.3	14.5	<1.d.	1.06	<1.d.	1.21
Cu (mg/L)	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	8.65	9.37	1.11	0.74	4.49	2.53
Fe (mg/L)	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	67.4	29.1	9.37	7.18	3.24	3.50
K (mg/L)	1.93	1.98	1.76	1.37	0.68	0.02	0.81	0.22	2.08	1.07
Li ($\mu\text{g}/\text{L}$)	14.6	14.2	15.2	15.5	305	18.6	46.2	28.7	83.9	53.8
Mg (mg/L)	10.2	6.86	10.9	11.1	163	77.9	27.1	9.48	70.9	39.8
Mn (mg/L)	<1.d.	<1.d.	<1.d.	0.18	50.2	25.8	5.41	2.85	7.87	5.09
Mo ($\mu\text{g}/\text{L}$)	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	18.1	20.8	<1.d.	1.54	5.35	4.77
Na (mg/L)	8.66	8.88	13.2	13.2	39.7	14.1	18.8	3.61	21.3	6.86
Ni ($\mu\text{g}/\text{L}$)	<1.d.	<1.d.	<1.d.	6.31	981	527	106	61.7	134	77.8
Pb ($\mu\text{g}/\text{L}$)	12.7	10.7	8.95	8.91	131	129	7.48	10.3	80.1	120
Sb ($\mu\text{g}/\text{L}$)	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	67.2	95	<1.d.	5.15	7.09	9.23
Se ($\mu\text{g}/\text{L}$)	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	42.9	60.6	<1.d.	9.26	13.6	15.8
Si (mg/L)	<1.d.	0.34	2.6	2.78	15	1.03	5.22	2.98	14.2	11.4
Sn ($\mu\text{g}/\text{L}$)	36.7	39.7	38	37.9	113		8.09	18.1	12.5	31.5
Sr ($\mu\text{g}/\text{L}$)	42.3	43.5	57.2	58.9	5082	6471	101	31.2	116	42.1
Zn (mg/L)	<1.d.	<1.d.	<1.d.	0.15	30.5	12.2	4.64	2.81	10.8	6.40
HCO ₃ (mg/L)	57	52	58	51	n.d.		7.56	10.6	n.d.	
SO ₄ (mg/L)	32.1	17.9	59	62.9	1871	1018	303	150	730	391

D.E.: Desviación estándar; N: número de muestras; <1.d.: por debajo del límite de detección; nd: no determinado

El arroyo Galaparosa antes de la confluencia con el vertido de la mina La Torerera presenta una calidad propia de aguas naturales. Los puntos S51, S52 y S54 corresponden a muestras tomadas en este arroyo en distintos tramos, la primera en su tramo alto, la segunda justo antes del vertido y la tercera después de la confluencia con los lixiviados. Como se observa en la tabla IV.1.16, la concentración de Al disuelto en las aguas del arroyo después del vertido (S54) disminuye notablemente debido a la precipitación de hidroxisulfatos de Al (Figura IV.1.48) originado por la elevación del pH hasta valores próximos a 5.

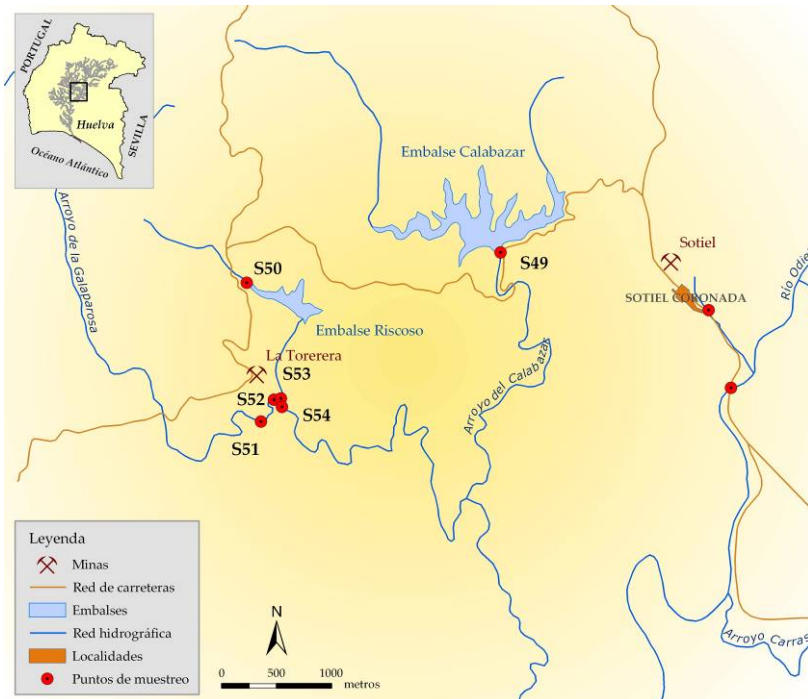


Figura IV.1.47. Mapa entorno mina La Torerera

Cercanos a la mina de la Torerera se encuentran los embalses del Calabazar y Riscoso, antiguamente usados para los trabajos en las minas de Sotiel y La Torerera, respectivamente. La descarga de estos embalses vierte hacia el arroyo Galaparosa, presentando ambos una buena calidad. En el diagrama Piper de la figura IV.1.49 se han representado las facies hidroquímicas de los dos embalses (círculos naranjas) y de las dos muestras tomadas en el arroyo Galaparosa antes de la confluencia con el vertido (círculos azules).

A partir de la desembocadura del arroyo Galaparosa, no existen más vertidos mineros que afecten al río Odiel. Los siguientes aportes contaminantes son los transportados por la riera del Meca y río Oraque.

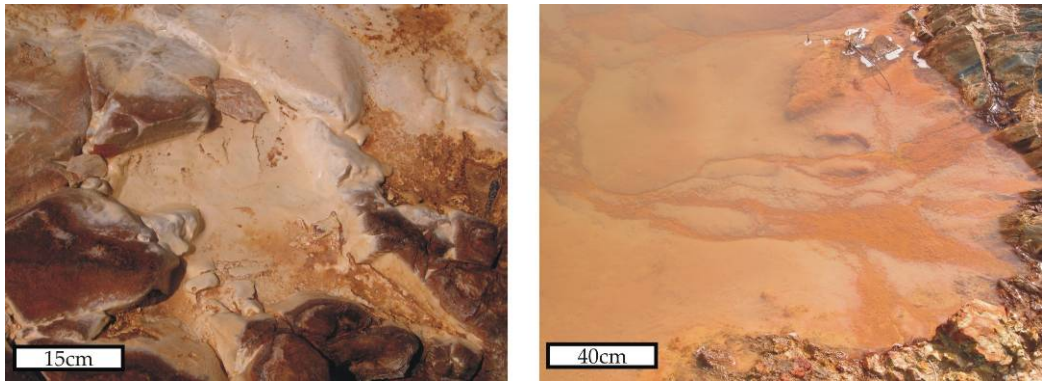


Figura IV.148. Precipitados de Al en el cauce del arroyo Galaparosa

El último punto estudiado antes de la desembocadura en el estuario de Huelva (S91) corresponde al río Odiel en el puente de la carretera N-431 a la altura de la localidad de Gibraleón. Como muestra la tabla IV.1.16, las propiedades físico químicas en este punto no presentan grandes variaciones a lo largo del año.

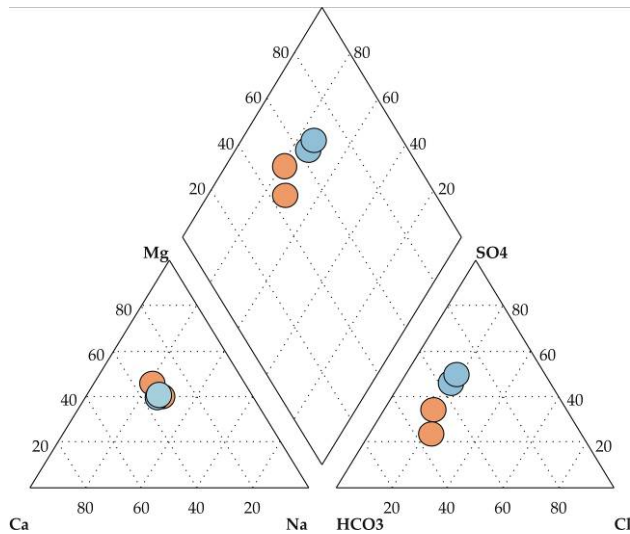


Figura IV.149. Diagrama Piper de las aguas no afectadas del entorno de mina La Torrea (círculos naranjas: embalses, círculos azules: arroyos)

En este punto se está realizando un muestreo semanal sistemático desde febrero de 2002 (Sarmiento et al., 2004a; Cánovas et al., 2007; Nieto et al., 2007). En general, y exceptuando los eventos de fuertes precipitaciones, el pH en este punto se mantiene en torno a 3.6

(Cánovas et al., 2007) debido al efecto tampón originado por la reacción en equilibrio de la precipitación de oxihidróxidos de Fe (ecuación I.4.3 del capítulo de introducción).

Las concentraciones medias en este punto en el periodo estudiado (2003-2006) se sitúan en torno a 38 mg/L de Al, 3 mg/L de Fe, 4.5 mg/L de Cu, 10.8 mg/L de Zn, etc.

1.3.9. Evolución de la contaminación a lo largo del curso principal del río Odiel

En la figura IV.1.50 se han representado los parámetros medios analizados a lo largo del curso principal del Odiel. El eje horizontal representa la distancia desde el primer punto (S01). En el tramo de cabecera el pH se mantiene entre 7 y 8, para disminuir por debajo de 6 después de la unión de los lixiviados de las minas Concepción, Esperanza, San Platón y Poderosa (S09). Así mismo la concentración de bicarbonatos disminuye casi un 80%. Posteriormente, el pH vuelve a aumentar levemente al mismo tiempo que se recupera la alcalinidad. A partir de la unión con los lixiviados procedentes de las minas de Riotinto, a través del arroyo Agrio, las aguas del Odiel adquieren un pH entorno a 3.5, valor que se mantiene aproximadamente constante hasta el estuario de Huelva.

Los metales tóxicos y sulfatos siguen un patrón parecido a la conductividad eléctrica. Para los elementos que se encuentran en mayor concentración (Fe, Al, Zn, Cu, Mn y sulfatos), existe una gran diferencia respecto a sus concentraciones antes del vertido de Riotinto y después del mismo, a partir del cual sufren pequeñas variaciones. Los elementos de menor concentración tienen la misma evolución aunque con más variaciones en cuanto a su contenido.

El pH controla el contenido de metales disueltos. Antes de la desembocadura del arroyo Agrio los elementos contaminantes se encuentran en muy baja concentración ya que el pH al que se encuentran las aguas del Odiel ($\text{pH} > 5$) favorece la precipitación de metales como Fe y Al, y aumenta la adsorción de metales como Mn, Cu o Zn y oxianiones metálicos sobre los precipitados. Cuando el pH disminuye, aumenta la movilidad de estos metales y por tanto su concentración en el río. La precipitación de Fe tampona el pH en un valor próximo a 3.5 por lo que, en su tramo bajo, son más abundantes otros metales como Al, Zn o Mn.

Para todos los elementos minoritarios mostrados en la figura IV.1.50, las concentraciones representadas en los dos primeros puntos coinciden con el límite de detección. Las variaciones observadas a lo largo del curso del Odiel se deben a la capacidad de éstos a adsorberse sobre los precipitados de Fe o a co-precipitar con ellos. La mayoría de los metales tienden a ser más solubles en medios ácidos excepto el Cr, As y Se que pueden encontrarse como oxianiones solubles, y por tanto tienen una mayor movilidad en medios más alcalinos. Los que llegan al estuario con mayor concentración son Co, Ni, Li y Pb, con contenidos medios de 239, 126, 71 y 98 $\mu\text{g/L}$, respectivamente.

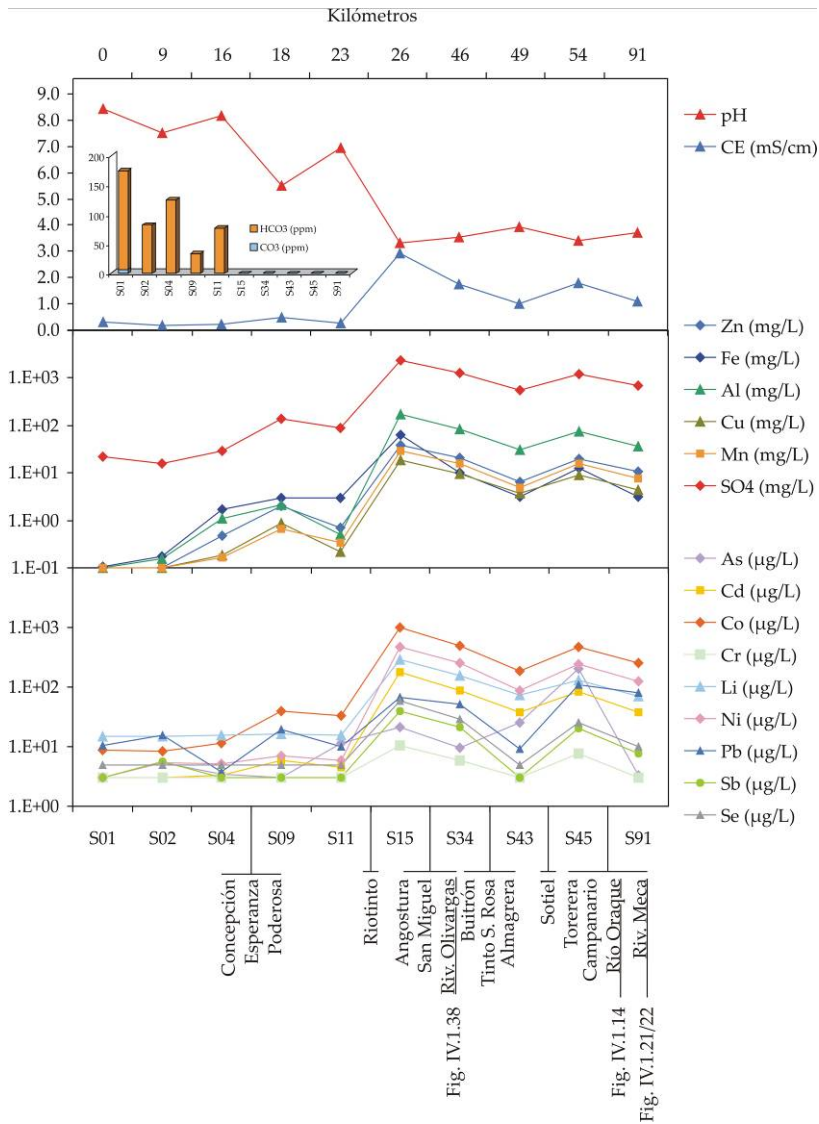


Figura IV.1.50. Evolución de los parámetros medidos en el curso principal del río Odiel

La figura IV.1.51 muestra la representación en diagrama de Piper de los puntos controlados en la subcuenca del Odiel. Los diferentes colores simbolizan las muestras tomadas en los diferentes sectores en los que se ha dividido la cuenca. Solamente las muestras tomadas en la cabecera del Odiel son bicarbonatadas cálcico-magnésicas (incluidas en círculo rojo con trazo discontinuo). El resto se distribuyen entre bicarbonatadas y sulfatadas, dependiendo del grado de afección minera que presenten. Las muestras situadas en el vértice superior del diagrama pertenecen a arroyos fuertemente contaminados por AMD, presentando unas facies sulfatadas cálcico-magnésicas.

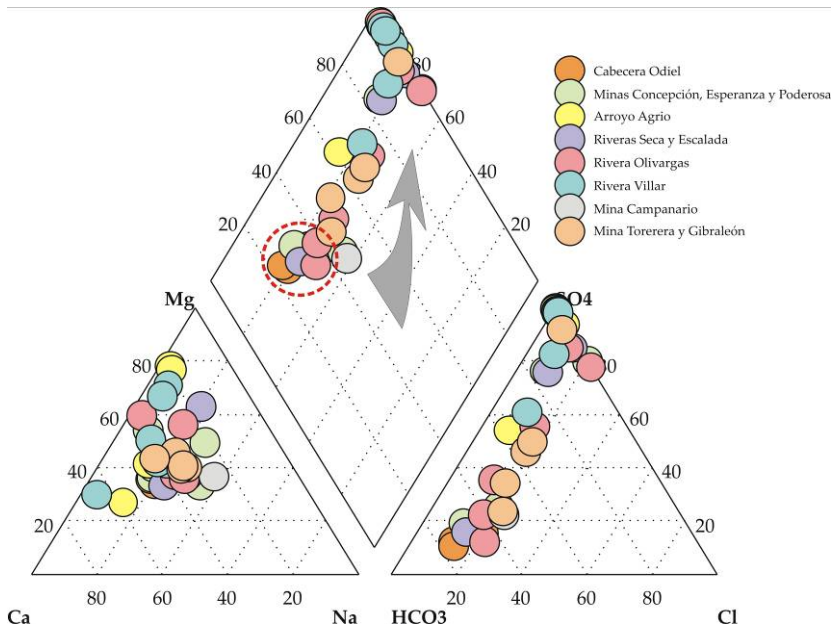


Figura IV.151. Facies hidroquímicas de las muestras analizadas en la subcuenca del Odiel

1.3.10. Longitud de cursos afectados en la subcuenca del Odiel

Esta parte de la cuenca posee una red de drenaje de 614 km de longitud, siendo sus afluentes más importantes el arroyo Agrio, rivera Escalada, rivera Seca, rivera del Olivargas, rivera Villar y arroyo Galaparosa (Figura IV.152). Todos ellos se encuentran afectados por AMD.

Los 10 km de longitud del arroyo Agrio están fuertemente afectados por las minas de Riotinto, que también degradan 3.9 km del arroyo Tintillo. La rivera Escalada posee 22.4 km de longitud, de los cuales 9.3 están afectados por la mina de San Miguel. La rivera Seca tiene 14 km de longitud, afectados prácticamente desde su inicio por la mina Angostura.

La rivera del Olivargas presenta 5.5 km afectados antes del embalse del Olivargas y 6 km después de él. La rivera del Villar, con 25.5 km de curso, posee 7.6 km afectados por las minas del Buitrón, Tinto Santa Rosa, Los Bueyes y La Gloria. Por último, el arroyo Galaparosa tiene 8.6 km, afectados por la mina de la Torerera. Otros pequeños arroyos como Monte Romero, Herrerito, Majofre, etc, también se encuentran afectados de manera que de los 614 km de cursos fluviales, 222 km se encuentran contaminados por AMD, lo que supone un 36% de la red de drenaje (Tabla IV.1.17).

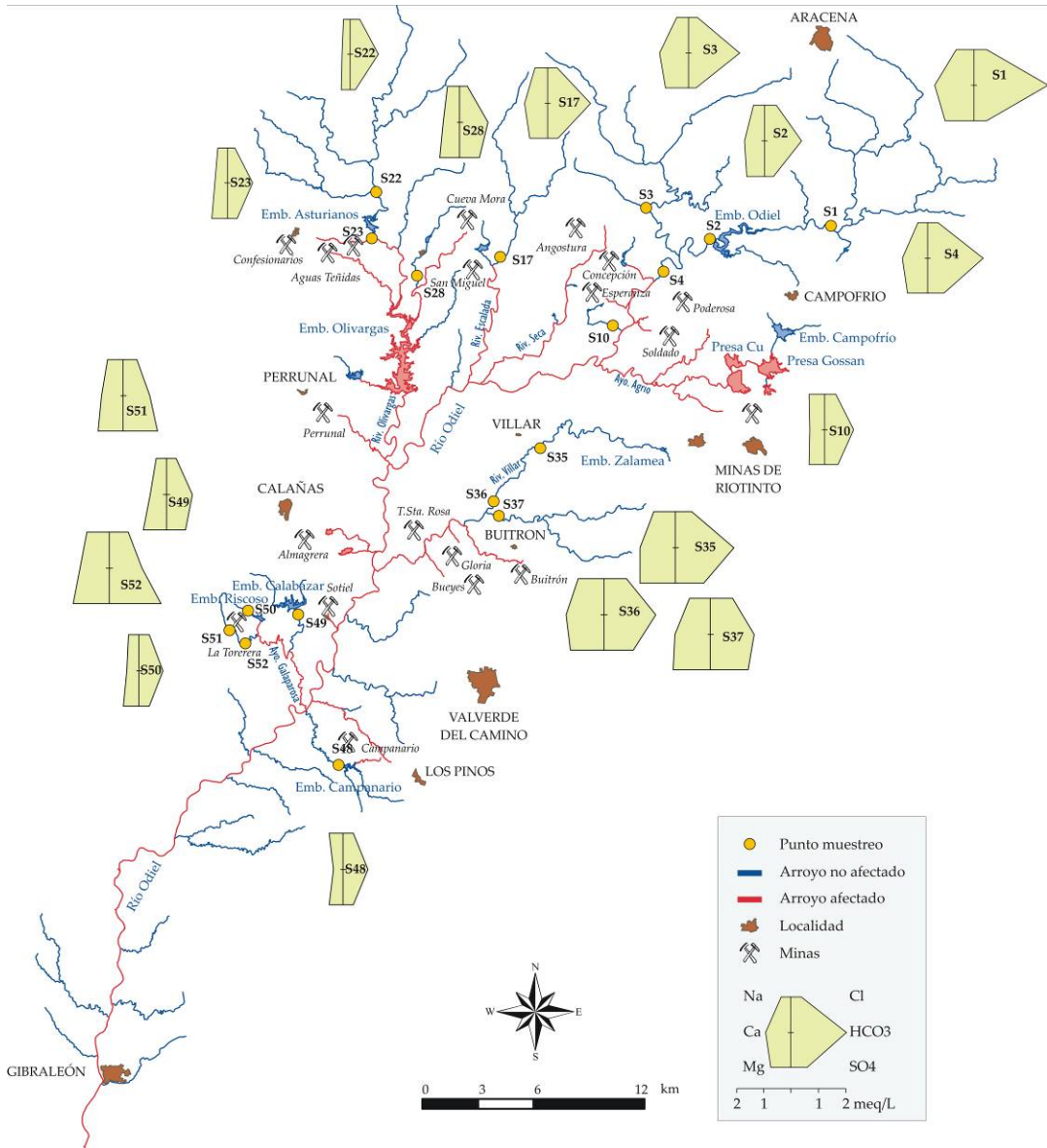


Figura IV.152. Cursos no afectados y afectados por AMD en la subcuenca del Odiel y características hidroquímicas de los arroyos no afectados.

El cauce principal del río Odiel cuenta con una longitud desde su cabecera hasta la localidad de Gibrleón de 103 km, de los cuales 73.6 km se encuentran afectados por drenajes ácidos de mina.

A partir de estos resultados podemos estimar la longitud de cursos afectados por AMD en toda la cuenca del Odiel; de los 1149 km de cursos fluviales 427 km se encuentran contaminados por drenajes ácidos, lo que representa el 37% del total de la cuenca (Tabla IV.1.17).

Tabla IV.1.17. Cursos afectados en la cuenca del Odiel

	Total		Afectados	
	km	km	km	%
Cuenca Meca	178	64	36	
Cuenca Odiel	614	222	36	
Cuenca Oraque	357	141	39	
Total cuenca	1149	427	37	

En la figura IV.1.52 se encuentran representados la distribución de arroyos afectados y no afectados en la subcuenca del Odiel y su curso principal. A modo de resumen se recogen las características hidroquímicas de los arroyos no afectados por AMD mediante diagramas de Stiff.

Los lixiviados con mayor contenido metálico proceden de las minas de Riotinto (S13, 12 mg/L de elementos tóxicos minoritarios y 2.5 g/L de metales tóxicos mayoritarios) y la mina de La Poderosa (8 mg/L y 1.7 mg/L respectivamente). De ellos, el Fe sigue siendo el componente principal (Figura IV.1.53), no obstante destaca la alta proporción en Zn en los arroyos afectados por las minas de Cueva de la Mora (punto S25), Aguas Teñidas (S21) y Sotiel (S44). La proporción de manganeso parece ser mayor en la zona suroeste de la subcuenca, coincidiendo con la mina de Perrunal (S32), balsas de Almagrera (S42), minas de Sotiel (S44) y La Torerera (S53).

Resulta interesante destacar el punto S14, correspondiente al arroyo Agrio antes de su desembocadura en el Odiel. El contenido en elementos minoritarios es muy alto (5.4 mg/L) mientras que no lo es tanto la concentración en metales mayoritarios (958 mg/L) debido fundamentalmente a que la concentración de Fe es relativamente baja.

En cuanto a los elementos tóxicos minoritarios (Figura IV.1.54) destaca la alta proporción de Pb de los arroyos afectados por los lixiviados de la mina de Aguas Teñidas Vieja (S30) y balsas de Almagrera (S42). La mayor proporción de Sn se encuentra en las aguas contaminadas por los vertidos de mina Esperanza (S6) y San Miguel (S18). Igualmente destaca el elevado contenido de As procedente de la mina La Poderosa (S8) y Tinto Santa Rosa (S40), el Cd de los lixiviados de Cueva de la Mora (S25) y el Ni en las aguas afectadas por las minas de La Torerera (S53) y los lixiviados de los pozos de Cruz Infante (S47).

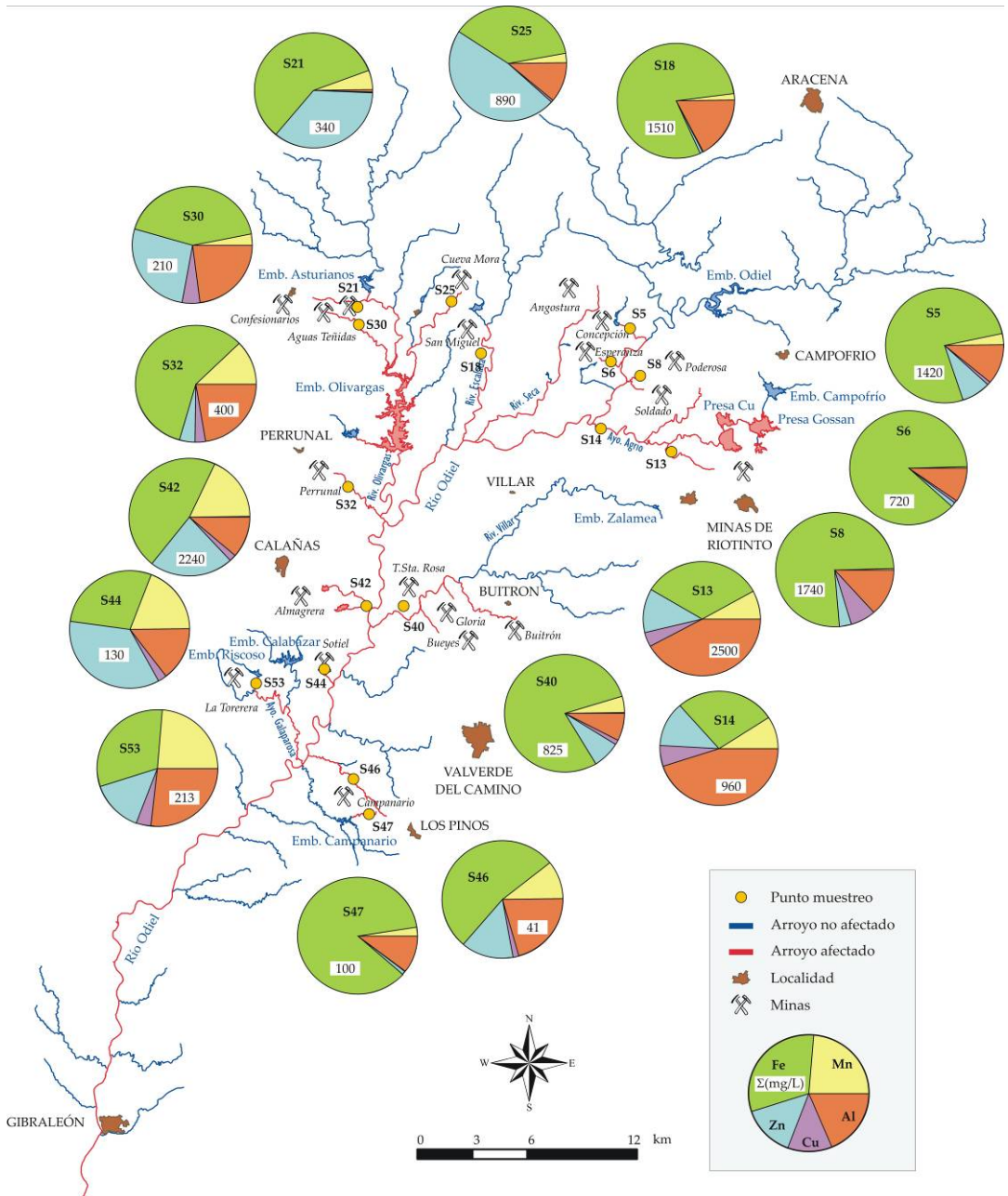


Figura IV.153. Cursos no afectados y afectados por AMD en la subcuenca del Odiel y principales metales mayoritarios componentes de los arroyos no afectados.

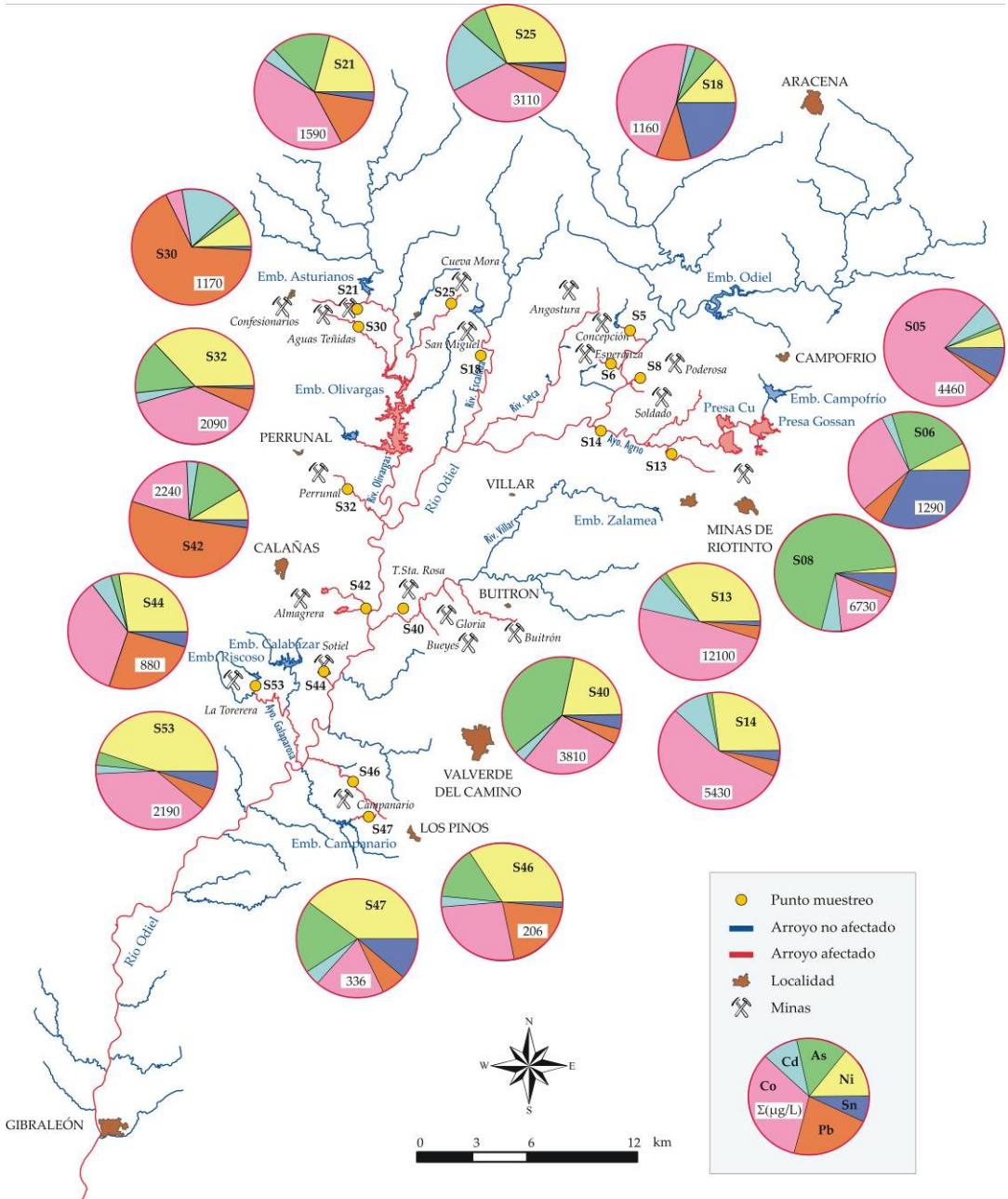


Figura IV.154. Cursos no afectados y afectados por AMD en la subcuenca del Odiel y principales elementos minoritarios componentes de los arroyos no afectados.

1.4. CONCLUSIONES

Tras la evaluación de los resultados obtenidos en este primer apartado de resultados se pueden establecer las siguientes conclusiones:

- El grado de contaminación por AMD de la red fluvial del río Odiel es muy intenso, 427 km de un total de 1149 km se encuentran afectados. El porcentaje de afección en las tres subcuencas estudiadas (Oraque, Meca y Odiel) es similar y próximo al 37%.
- En la subcuenca del Oraque, las minas más contaminantes son las de San Telmo, en la parte norte, y Tharsis al Sur, los lixiviados de las minas de Tharsis se caracterizan por un elevado caudal y altísimas concentraciones de contaminantes. Otras que también producen una fuerte afección en la red fluvial son: Confesionarios, Lomero-Poyatos, El Carpio y las minas de Perrunal y La Zarza.
- Las minas de Tharsis y La Lapilla son las que degradan la mayor parte de la subcuenca del Meca a través de una red de lixiviados que indican sobre tres de sus principales arroyos: la rivera de la Dehesa Boyal y los arroyos de los Agustanos y Valdeoscuro.
- El primer vertido minero que recibe el curso principal del río Odiel es el de la mina Concepción. A continuación, en un corto tramo, recoge los lixiviados de las minas San Platón, Esperanza y Poderosa. No obstante, la alcalinidad que tiene el río previamente a estos vertidos hace que el nivel de contaminación no sea muy elevado y se produce una cierta recuperación aguas abajo.
- La degradación del río Odiel es total tras recibir los lixiviados procedentes del Distrito Minero de Riotinto a través del arroyo Agrio, que presenta un elevado caudal y una elevada concentración de metales tóxicos. A partir de este punto el pH se mantiene en torno a 3.5 y los contenidos en metales tóxicos son muy elevados.
- Los elementos tóxicos mayoritarios en los lixiviados de estas minas son Fe y, en segundo lugar Al. En concentraciones superiores a 1 mg/L también aparecen Zn, Mn y Cu. Conforme los lixiviados circulan a lo largo de los cauces se produce la precipitación de Fe, aumentando proporcionalmente la de Al, Zn, Mn y Cu.
- Los lixiviados de Cueva de la Mora y Aguas Teñidas se caracterizan por una elevada proporción de Zn. En la zona de Calañas parece existir una mayor proporción de Mn en los lixiviados.
- Entre los elementos tóxicos minoritarios el más abundante es el Co y, en segundo lugar el Ni. La proporción de Pb, Cd, As, Sn, etc. es más variable en cada caso. Los lixiviados de las balsas de Almagrera se caracterizan por una elevada concentración de Pb, mientras que las mayores concentraciones de As proceden de la mina La Poderosa.

2. CARACTERÍSTICAS HIDROQUÍMICAS DE LA CUENCA DEL ODIEL

2.1. ARROYOS NATURALES

El primer objetivo planteado fue el de establecer un criterio para clasificar los arroyos estudiados en la cuenca de Odiel como afectados o no afectados por drenaje ácido de minas. El planteamiento de esta clasificación se realizó con el fin de obtener una referencia en cuanto a la hidroquímica base o *background* de la calidad de los arroyos en el área de estudio. Con objeto de obtener una referencia fiable se han definido como arroyos naturales no afectados por drenaje ácido de minas aquellos en los que, no habiéndose observado evidencia visual alguna de afección minera, los parámetros químicos y físico-químicos medios analizados no excedían de los niveles establecidos por algunas normativas. Para ello se han utilizado las regulaciones dadas por la Directiva 75/440/CEE concerniente a la calidad requerida para las aguas superficiales destinadas a la producción de agua potable y el Real Decreto 995/2000 por el que se fijan objetivos de calidad para determinadas sustancias contaminantes por los vertidos al medio acuático.

En la tabla IV.2.1 se detallan los valores estadísticos para las muestras estudiadas pertenecientes a los 24 arroyos no afectados por drenaje ácido de minas.

Tabla IV.2.1. Estadísticos de los parámetros analizados en las aguas naturales de la cuenca del Odiel

	N	Media	Máximo	Mínimo		N	Media	Máximo	Mínimo
pH	44	7.22	9.00	5.77	Al (mg/L)	44	<ld	0.89	<ld
Eh (mV)	28	403	480	330	As (µg/L)	44	<ld	7.85	<ld
C.E. (µS/cm)	44	262	553	115	Be (µg/L)	44	<ld	<ld	<ld
O.D. (mg/L)	24	9.12	12.9	5.22	Cd (µg/L)	44	<ld	<ld	<ld
Ca (mg/L)	44	16.6	38.1	3.28	Co (µg/L)	44	<ld	<ld	<ld
K (mg/L)	44	1.50	4.38	0.20	Cr (µg/L)	44	<ld	<ld	<ld
Mg (mg/L)	44	10.6	20.7	1.61	Cu (mg/L)	44	0.04	0.20	<ld
Na (mg/L)	44	15.6	43.8	3.50	Fe (mg/L)	44	0.20	0.91	<ld
SiO ₂ (mg/L)	44	5.62	20.4	<ld	Li (µg/L)	44	<ld	18.1	<ld
CO ₃ (mg/L)	2	6.86	7.92	5.80	Mn (mg/L)	44	0.07	0.33	<ld
HCO ₃ (mg/L)	44	90.6	212	13.8	Mo (µg/L)	44	<ld	7.01	<ld
F (mg/L)	43	<ld	1.05	<ld	Ni (µg/L)	44	<ld	15.0	<ld
Cl (mg/L)	43	22.6	77.8	7.02	Pb (µg/L)	44	<ld	23.6	<ld
NO ₂ (mg/L)	43	<ld	0.42	<ld	Se (µg/L)	44	<ld	5.20	<ld
NO ₃ (mg/L)	43	1.53	6.96	<ld	Sn (µg/L)	44	<ld	<ld	<ld
SO ₄ (mg/L)	44	29.9	75.9	8.70	Sr (µg/L)	44	71.1	516	<ld
PO ₄ (µg/L)	44	<ld	1059	<ld	Zn (mg/L)	44	0.14	0.66	<ld

C.E.: Conductividad eléctrica; O.D.: Oxígeno disuelto; Eh: Potencial rédox referido al electrodo de hidrógeno

Existen muestras tales como las tomadas en el Embalse del Olivargas (S31) en las que debido a su composición química deberían ser incluidas en el grupo de aguas no afectadas por drenaje ácido de minas. A pesar de ello, en este trabajo se han considerado como aguas afectadas por la existencia evidente de vertidos procedentes de instalaciones mineras.

Las aguas no afectadas tienen valores medios de pH de 7.2, conductividad eléctrica 260 $\mu\text{S}/\text{cm}$, sulfatos 30 mg/L, bicarbonatos 90 mg/L y concentraciones medias de Al, Cu, Fe, Mn y Zn menores de 0.2 mg/L (Tabla IV.2.1). Sin embargo, dentro de este conjunto de muestras existen diferencias significativas entre tres tipos de aguas reflejadas en el diagrama Piper de la figura IV.2.1.

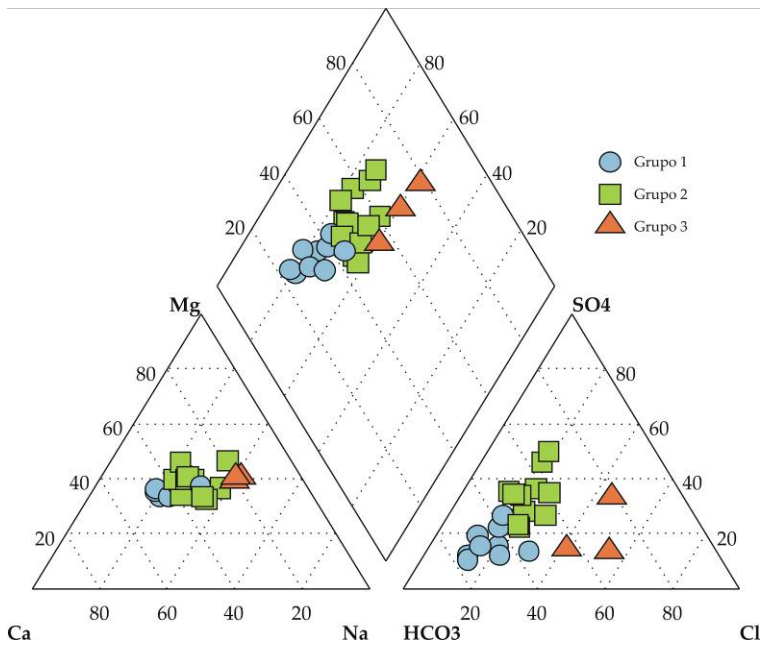


Figura IV.2.1. Diagrama Piper de las muestras de los 24 arroyos naturales estudiados en la cuenca del Odriel

El grupo 1 viene definido por muestras bicarbonatadas mixtas. Se trata de arroyos situados en la parte alta de la cuenca, donde se observan los mayores valores de pH (por encima de 7.5) y bajos contenidos en sulfatos (por debajo de 30 mg/L). Podemos considerar la concentración de sulfatos de estas muestras como el fondo regional de las aguas que no reciben los productos de meteorización de la pirita. En grupo 2 las muestras son más sulfatadas y magnésicas. Son arroyos pertenecientes a la parte media o baja de la cuenca y cuyo pH es inferior a 7.5. Un tercer grupo viene definido por tres muestras pertenecientes a la parte más sur-occidental de la cuenca caracterizadas por tener un contenido en cloruros mucho mayor que el resto.

2.1.1. Influencia de aerosoles marinos

Debido a la ausencia de materiales evaporíticos en la zona, la mayor concentración de cloruros encontrada en la parte sur occidental de la cuenca (78 mg/L frente a 22 mg/L de media) hace pensar en una aportación no litológica de esta sustancia. La matriz de correlación calculada a partir de los coeficientes de Spearman (Tabla IV.2.2, valores en negrita $p < 0.05$) indica una alta correlación entre Cl^- , Mg^{2+} y Na^+ (mayor de 0.8).

En la tabla IV.2.3 se ha determinado el ratio másico entre los iones mayoritarios con el Na^+ . En la misma tabla se pueden observar estas mismas ratios para los aerosoles marinos según Mészáros (1999). La similitud observada en el ratio Cl^-/Na^+ de los arroyos de la cuenca (1.65) con la encontrada en los aerosoles marinos (1.79) indica que las concentraciones de Cl^- y Na^+ pueden deberse a la influencia marina del atlántico.

Tabla IV.2.2. Matriz de correlación para las muestras naturales de la cuenca del Odriel

	Ca	K	Mg	Na	HCO_3^-	Cl	SO_4
Ca	1						
K	0.39	1					
Mg	0.71	0.52	1				
Na	0.57	0.47	0.84	1			
HCO_3^-	0.76	0.05	0.43	0.26	1		
Cl	0.45	0.39	0.82	0.88	0.21	1	
SO_4	0.27	0.34	0.62	0.61	-0.01	0.61	1

Tabla IV.2.3. Ratio másico entre los iones con el Na

	Odiel	Aerosol
X	(X/ Na^+)	(X/ Na^+)
Ca^{2+}	0.30	0.04
K^+	0.04	0.04
Mg^{2+}	0.43	0.12
HCO_3^-	0.62	0.01
Cl	1.65	1.79
SO_4^{2-}	0.92	0.25

Los aerosoles marinos son partículas sólidas o líquidas (de 0.05 a 10 μm de diámetro), en su mayoría de origen natural, producidas en la superficie del mar. Por acción del viento pueden ser transportadas hasta cientos de kilómetros tierra adentro. Existen dos mecanismos principales de formación de este tipo de partícula: la ruptura de burbujas de aire que alcanzan la superficie de los océanos (Figura IV.2.2) y la agitación de la superficie de los mares y océanos por acción del viento (Warneck, 1998). Según Woodcock (1972), la ruptura de una única burbuja de aire en el océano puede llegar a producir hasta 10 partículas de aerosol marino, de diámetro comprendido entre 2-4 μm (denominadas Jet drops), así como varios cientos de partículas de diámetro menores de 1 μm (Film drops) (Figura IV.2.2). No obstante el tamaño de la gota varía con la humedad relativa ya que estas partículas (moléculas inorgánicas solubles en agua) son fuertemente higroscópicas.

La composición química del aerosol marino deriva de su fuente de origen: el agua de los mares y océanos. Por tanto están constituidas por Na^+ , Cl^- y Mg^{2+} principalmente, y K^+ , Ca^{2+} y SO_4^{2-} en menor proporción. Las relaciones entre los principales elementos presentes en el agua de los océanos descrita por Mészáros (1999) (Tabla IV.2.3) se observa también en el aerosol marino. El ratio Cl^-/Na^+ es mayor de la unidad debido, además de a la mayor masa atómica de Cl, a que un porcentaje del Cl presente se encuentra asociado con Mg (Viana

Rodriguez, 2003). Así, la fracción primaria del aerosol marino está principalmente compuesta por cloruro sódico (NaCl) aunque también se encuentran presentes otras formas de cloruros y sulfatos (MgCl, MgSO₄ o Na₂SO₄).

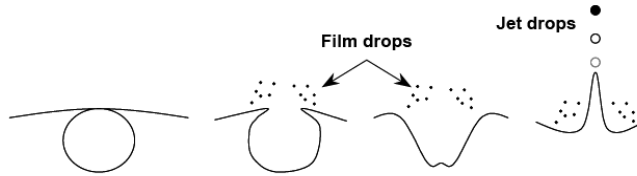


Figura IV.2.2. Formación de partículas de aerosol marino por ruptura de burbuja de aire (Warneck, 1998)

En la gráfica de la figura IV.2.3 se ha representado la suma de las concentraciones de Mg, Cl y Na (principales componentes en un aerosol marino) analizados en las muestras no afectadas tomadas en la cuenca del Odiel, frente a la componente Y de las coordenadas geométricas (UTM) de los puntos de observación.

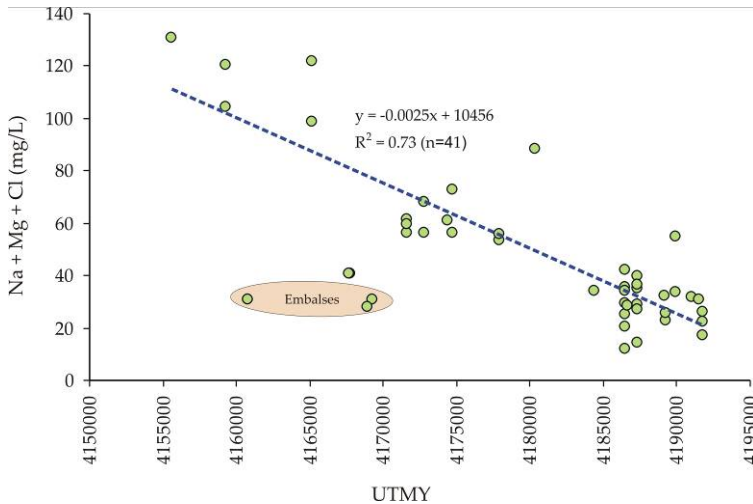


Figura IV.2.3. Relación lineal entre los componentes mayoritarios en un aerosol marino encontrados en la cuenca del Odiel, y la coordenada UTM

La regresión lineal se ha efectuado eliminando las muestras procedentes del Embalse de Campanario (S48), Embalse del Calabazar (S49) y Embalse Riscoso (S50) (muestras rodeadas por un círculo en la figura). El bajo contenido de Na, Cl y Mg en estos embalses puede deberse a los efectos de dilución provocados por las fuertes avenidas durante precipitaciones intensas. Existe otra muestra tomada del embalse del Odiel-Perejil (S2) en la que no se

observa este fenómeno ya que al encontrarse en la parte más nororiental de la cuenca la influencia de los aerosoles marinos sobre esta zona es mucho menor.

La figura IV.2.4 muestra la variación espacial del contenido en cloruros en la cuenca para las muestras analizadas. La concentración de cloruros se describe en función del tamaño del círculo (78 - 7 mg/L). Los círculos en color naranja corresponden a las tres muestras de los embalses especificadas anteriormente. En ella se observa un claro descenso en la concentración de cloruros en función de la latitud de las coordenadas geográficas, siendo por tanto evidente la influencia de los aerosoles marinos procedentes del Atlántico sobre la red fluvial de la cuenca del Odiel.

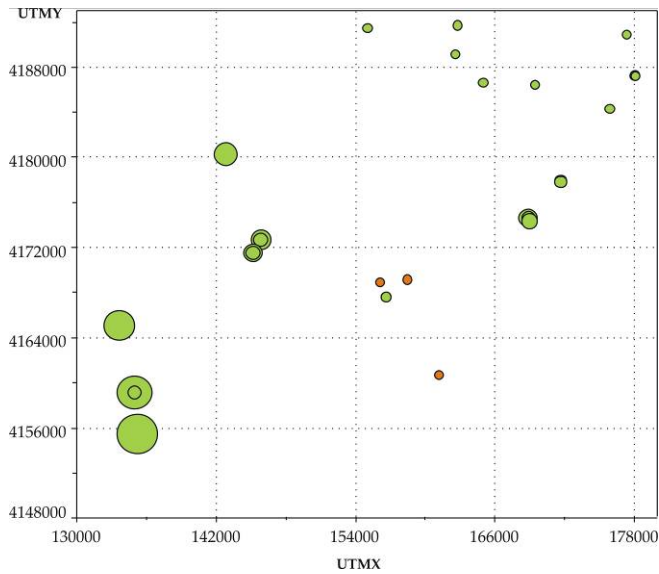


Figura IV.2.4. Variación espacial de la concentración de Cl⁻ la cuenca del Odiel

Esto también se comprueba en muestras puntuales tomadas en 9 arroyos entre los días 10 y 11 de noviembre de 2003 y 7 muestras tomadas los días 30 y 31 de marzo de 2004. Los resultados mostrados en la figura IV.2.5a indican una clara relación lineal ($R^2 > 0.95$) entre los componentes mayoritarios de los aerosoles marinos (Cl, Mg y Na) y la componente vertical de las coordenadas geométricas de las estaciones muestreadas. Las ratios másicas Cl/Na para ambos muestreos (Figura IV.2.5b) confirman esta posibilidad, siendo de 1.6 en noviembre de 2003 y de 1.4 en marzo de 2004.

La mayor concentración de estos elementos en el muestreo de noviembre de 2003 (Figura IV.2.5a) induce a pensar en una mayor intrusión de aerosoles marinos que en el muestreo realizado en el mes de marzo de 2004. En la tabla IV.2.4 y la figura IV.2.6 se muestran algunos de los parámetros atmosféricos medios del día previo a cada uno de los dos

muestréos (09/11/2003 y 29/03/2004) medidos en la estación meteorológica del Tojalillo - Gibráleón (Conserjería de Agricultura y Pesca, Junta de Andalucía).

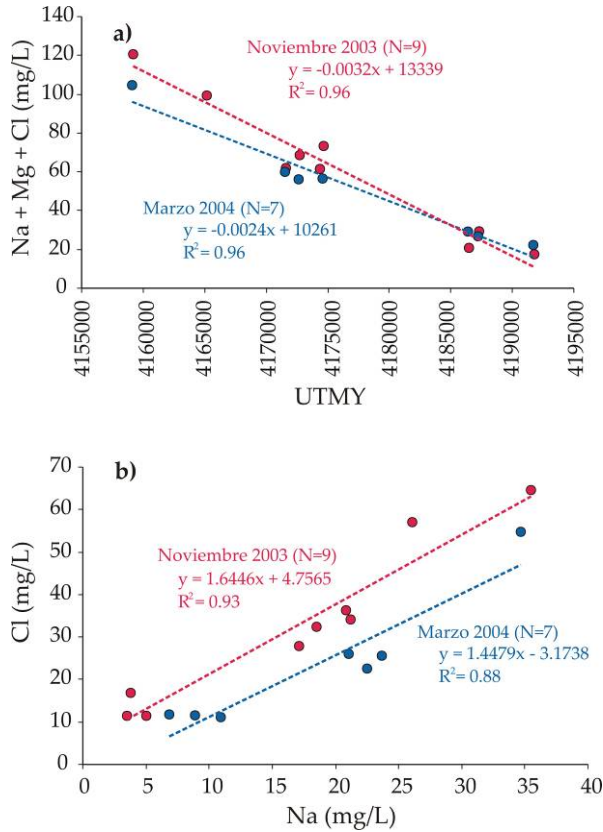


Figura IV.2.5. Relación entre la componente vertical geométrica y los componentes mayoritarios en un aerosol marino (a) y la relación entre los iones Cl y Na (b) en los periodos de muestreo.

La dirección del viento favorecen una mayor intrusión del aerosol para el muestreo de noviembre que para el de marzo (vientos procedentes del Sur el día 09/11/03 y procedentes del noroeste el día 29/03/04). Por último, las precipitaciones registradas el día 09/11/03 contribuyen a una mayor deposición del aerosol.

Si consideramos que las concentraciones de Na y Cl encontradas en los arroyos naturales de la cuenca del Odiel son derivadas de los aerosoles procedente del Atlántico, podríamos estimar la cantidad de sulfatos procedente de otras fuentes. Como se observó en la tabla, la ratio másica para la relación $(SO_4/Na)_{\text{marino}}$ es 0.25 frente al 0.92 encontrado en las aguas de la cuenca. Por tanto se podría estimar el sulfato no marino a partir de las siguientes expresiones:

$$[\text{Na}] \approx [\text{Na}]_{\text{marino}} \tag{IV.2.1}$$

$$[\text{Na}] 0.25 = [\text{SO}_4]_{\text{marino}} \tag{IV.2.2}$$

$$[\text{SO}_4] = [\text{SO}_4]_{\text{marino}} + [\text{SO}_4]_{\text{no marino}} \tag{IV.2.3}$$

$$[\text{SO}_4]_{\text{no marino}} = [\text{SO}_4] - 0.25 [\text{Na}] \tag{IV.2.4}$$

El sulfato no marino encontrado en las aguas de los arroyos de la cuenca del Odiel puede provenir de varias fuentes. Una de ellas es el polo químico industrial situado en las inmediaciones de la ciudad de Huelva (Sur de la provincia). La industrialización de ácido fosfórico llevada a cabo por Fertiberia Huelva, FMC Foret y Rhodia Iberia S.A., la actividad metalúrgica de Atlantic Copper o la actividad petroquímica de CEPESA son unos de los ejemplos de producción de altas concentraciones de SO₂ y SO₄²⁻ que pueden ser emitidos a la atmósfera (Bolívar, 1995). De hecho, el 24% del total de partículas suspendidas analizadas en la ciudad de Huelva son de carácter antropogénico (Querol et al., 2002). El sulfato no marino analizado en estas partículas muestran una concentración media diaria de 7.2 µg/m³, existiendo máximos de hasta 30 µg/m³ en el periodo estudiado por Querol et al. (2002).

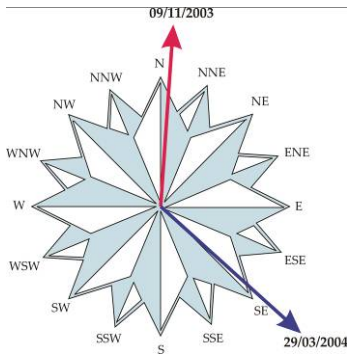


Tabla IV.2.4. Parámetros atmosféricos

Fecha	H (%)	V (m/sg)	D (°)	P (mm)
09/11/03	92	1.1	184	15.6
29/03/04	80	1.0	312	0.4

H: Humedad relativa media; V: Velocidad del viento media; D: Dirección del viento media; P: Precipitación media

Figura IV.2.6. Dirección del viento de los días previos a la toma de muestras

No obstante, si el sulfato no marino tuviera una influencia antropogénica procedente del Polo Industrial, su concentración debería mostrar una variación espacial en la cuenca similar a la de la mostrada en la figura IV.2.4 para la concentración de cloruros. Por el contrario, las concentraciones de sulfato no marino siguen la distribución representada en la figura IV.2.7. Este sulfato por tanto debe ser atribuido mayoritariamente a factores litológicos o asociados a una ligera afección por AMD o incluso por oxidación natural de los sulfuros sin interacción antrópica (acid rock drainage, ARD).

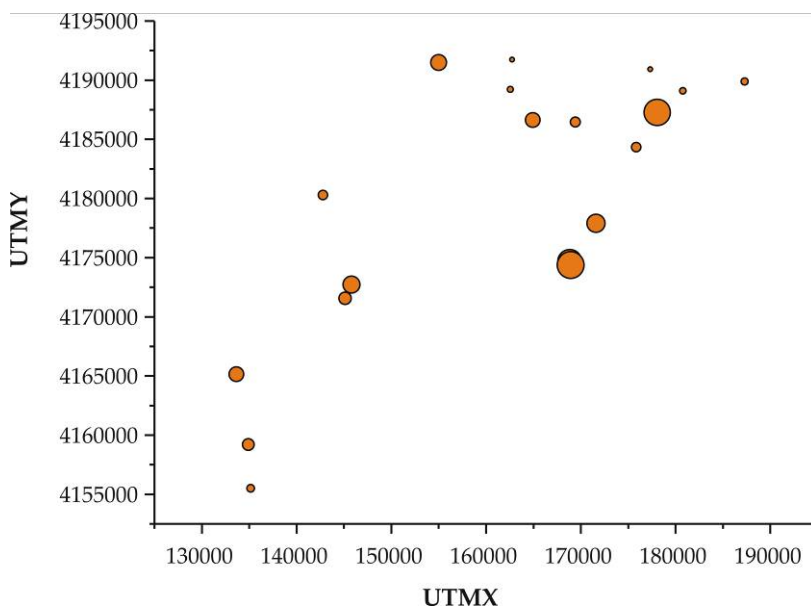


Figura IV.2.7. Distribución espacial del sulfato no marino en los arroyos no afectados de la cuenca del Odiel (la concentración de sulfatos es proporcional al tamaño del círculo: 7-65 mg/L)

2.2. ARROYOS AFECTADOS POR AMD

2.2.1. Características químicas de los arroyos afectados por drenajes ácidos de mina de la cuenca del Odiel

En el apartado anterior se describieron 24 puntos de muestreo como no afectados por la actividad minera. El resto (67 de los 91 controlados) se encuentran afectados por drenaje ácido de minas. En estos puntos se han analizado un total de 358 muestras.

En la tabla IV.2.5 se recogen los datos estadísticos medios para las muestras afectadas. Los elevados valores de la desviación estándar para muchos elementos indican la diferencia en cuanto a propiedades y composición química de los arroyos afectados. Estas diferencias se presentan no solo en arroyos con diferente grado de contaminación, sino también entre los mismos puntos debido a las variaciones estacionales. Otros efectos condicionan las variaciones composicionales en un mismo punto como eventos puntuales de remediación, vertidos, etc.

Los resultados muestran amplios rangos en las propiedades físico-químicas como el pH (entre 2 y 8.6), conductividad eléctrica (CE = 0.16 – 18.5 mS/cm), potencial redox (Eh = 210 – 813 mV) y contenido en oxígeno disuelto (OD = 1.5 – 13.4 mg/L). La composición química presenta valores extremos de hasta 36400 mg/L de sulfatos, 4300 mg/L de Fe, 2000 mg/L de

Al, 2900 mg/L de Mg, 1100 mg/L de Ca, 374 mg/L de Mn, 860 mg/L de Zn, 321 mg/L de Cu, 7.5 mg/L de As, 2.2 mg/L de Cd, 31 mg/L de Co, 14.4 mg/L de Ni, 5.9 mg/L de Pb, etc. También se observa una gran variabilidad con respecto a la concentración de las especies de Fe, con máximos de Fe(II) de hasta 4000 mg/L y de Fe(III) hasta 1700 mg/L.

Tabla IV.2.5. Estadísticos medios para los arroyos afectados de la cuenca del Odiel

	N	Media	Mínimo	Máximo	D.E.		N	Media	Mínimo	Máximo	D.E.
pH	358	3.65	2.05	8.59	1.20	Mn (mg/L)	340	27.6	<l.d.	374	49.1
Eh (mV)	311	625	211	813	117	Mo (µg/L)	339	22.4	<l.d.	467	55.6
CE (µS/cm)	356	2948	161	18480	3464	Na (mg/L)	339	20.8	<l.d.	107	14.1
OD (mg/L)	265	8.40	1.50	13.4	1.98	Ni (µg/L)	340	664	<l.d.	14429	1520
Al (mg/L)	340	135	<l.d.	2045	261	P (mg/L)	358	0.25	<l.d.	6.12	0.69
As (µg/L)	344	242	<l.d.	7466	759	Pb (µg/L)	340	181	<l.d.	5930	455
Be (µg/L)	339	6.81	<l.d.	103	14.5	Sb (µg/L)	330	41.3	<l.d.	1041	113
Ca (mg/L)	339	95.6	1.33	1123	120	Se (µg/L)	304	49.4	<l.d.	1290	136
Cd (µg/L)	340	158	<l.d.	2249	300	Si (mg/L)	339	13.2	<l.d.	73.9	14.6
Co (µg/L)	340	1194	<l.d.	30869	2789	Sn (µg/L)	302	57.6	<l.d.	1019	121
Cr (µg/L)	340	29.4	<l.d.	926	80.1	Sr (µg/L)	340	466	<l.d.	24203	1639
Cu (mg/L)	340	16.3	<l.d.	321	33.9	Zn (mg/L)	340	56.1	<l.d.	860	109
Fe (mg/L)	358	231	<l.d.	4282	509	HCO ₃ (mg/L)	63	21.5	<l.d.	97.1	25.1
Fe ²⁺ (mg/L)	252	156	<l.d.	4000	442	F (mg/L)	72	0.76	<l.d.	11.4	1.93
Fe ³⁺ (mg/L)	252	96.2	<l.d.	1702	243	Cl (mg/L)	72	18.2	2.83	64.4	11.2
K (mg/L)	339	1.66	<l.d.	11.0	1.38	NO ₂ (mg/L)	72	<l.d.	<l.d.	0.17	0.02
Li (µg/L)	339	261	<l.d.	3147	459	NO ₃ (mg/L)	72	2.02	<l.d.	20.6	3.43
Mg (mg/L)	339	227	1.17	2929	441	SO ₄ (mg/L)	339	2685	11.1	36397	4727

CE: Conductividad eléctrica; OD: Oxígeno disuelto; N: Número de datos; D.E.: Desviación estándar; <l.d.: por debajo del límite de detección

Análisis multivariante

El elevado número de parámetros y muestras analizadas hacen conveniente realizar un estudio de las relaciones existentes entre las diferentes variables mediante un análisis multivariante.

En la tabla IV.2.6 se muestra la matriz de correlación entre 28 variables analizadas. La matriz se ha realizado a partir de los coeficientes de correlación de Spearman debido a que los datos no tienen una distribución normal (Davis, 1986). Todos los valores de la matriz presentan un nivel de significación de contraste bilateral $\rho < 0.05$, excepto para los números en rojo.

Casi todos los elementos presentan una elevada correlación positiva entre sí, evidenciando su origen común: originados por la disolución de piritita y sulfuros polimetálicos (sulfatos, Fe, Zn, Pb, As, Cd, Co, Ni, etc., y otros como Al, Mg, Ca o Mn, por la disolución ácida de los minerales (Sarmiento et al., 2005e). Así, Al, Mg, Mn, Zn, Cd, Co, Ni, Li y sulfatos presentan una correlación muy alta entre sí ($r > 0.9$, figura IV.2.8). As, Sb, Be y Sn son los que menor correlación presentan con el resto de los elementos, aunque en general es superior a 0.6.

Tabla IV.2.6. Matriz de correlación de Spearmen para los arroyos afectados en la cuenca del Odiel

	pH	Eh	CE	Al	As	Be	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K	Li	Mg	Mn	Mo	Na	Ni	P	Pb	Sb	Se	SiO ₂	Sn	Sr	Zn	SO ₄	
pH	1.0																												
Eh	-0.77	1.00																											
CE	-0.89	0.61	1.00																										
Al	-0.89	0.66	0.94	1.00																									
As	-0.61	0.37	0.67	0.65	1.00																								
Be	-0.77	0.51	0.84	0.85	0.56	1.00																							
Ca	-0.71	0.42	0.89	0.78	0.52	0.79	1.00																						
Cd	-0.80	0.52	0.92	0.91	0.64	0.85	0.84	1.00																					
Co	-0.80	0.56	0.92	0.94	0.61	0.82	0.82	0.89	1.00																				
Cr	-0.83	0.60	0.89	0.84	0.57	0.84	0.82	0.81	0.83	1.00																			
Cu	-0.79	0.59	0.86	0.91	0.60	0.80	0.74	0.90	0.90	0.77	1.00																		
Fe	-0.88	0.59	0.89	0.87	0.71	0.74	0.72	0.83	0.81	0.78	0.78	1.00																	
K	-0.01	0.07	0.12	0.09	-0.02	0.10	0.26	0.11	0.19	0.06	0.13	-0.10	1.00																
Li	-0.85	0.58	0.95	0.94	0.65	0.88	0.88	0.92	0.92	0.87	0.90	0.84	0.14	1.00															
Mg	-0.83	0.55	0.96	0.94	0.59	0.88	0.91	0.93	0.93	0.87	0.87	0.82	0.17	0.96	1.00														
Mn	-0.82	0.56	0.94	0.93	0.62	0.87	0.88	0.92	0.95	0.85	0.90	0.83	0.18	0.97	0.97	1.00													
Mo	-0.82	0.54	0.90	0.89	0.65	0.85	0.83	0.86	0.87	0.86	0.82	0.76	0.20	0.91	0.91	0.88	1.00												
Na	-0.35	0.39	0.47	0.42	0.11	0.43	0.62	0.40	0.50	0.52	0.37	0.24	0.57	0.49	0.54	0.51	0.50	1.00											
Ni	-0.80	0.56	0.92	0.92	0.62	0.87	0.84	0.91	0.95	0.84	0.92	0.81	0.16	0.97	0.94	0.98	0.86	0.48	1.00										
P	-0.82	0.56	0.91	0.90	0.67	0.81	0.83	0.86	0.87	0.87	0.84	0.78	0.18	0.91	0.90	0.88	0.92	0.49	0.87	1.00									
Pb	-0.79	0.59	0.87	0.83	0.62	0.78	0.83	0.83	0.81	0.88	0.80	0.72	0.14	0.89	0.85	0.85	0.88	0.54	0.84	0.89	1.00								
Sb	-0.69	0.43	0.78	0.75	0.56	0.74	0.78	0.73	0.74	0.79	0.69	0.62	0.21	0.80	0.79	0.76	0.89	0.51	0.74	0.91	0.84	1.00							
Se	-0.75	0.50	0.81	0.81	0.58	0.77	0.78	0.76	0.78	0.81	0.75	0.67	0.18	0.84	0.82	0.80	0.92	0.49	0.79	0.95	0.85	0.97	1.00						
SiO ₂	-0.64	0.50	0.71	0.73	0.42	0.74	0.70	0.67	0.70	0.71	0.66	0.62	0.15	0.74	0.75	0.71	0.71	0.49	0.71	0.70	0.68	0.64	0.66	1.00					
Sn	-0.79	0.50	0.87	0.84	0.63	0.88	0.79	0.86	0.82	0.85	0.76	0.77	0.09	0.88	0.87	0.85	0.91	0.45	0.84	0.82	0.81	0.77	0.80	0.69	1.00				
Sr	-0.69	0.46	0.82	0.74	0.43	0.77	0.93	0.76	0.74	0.78	0.64	0.65	0.28	0.82	0.85	0.81	0.79	0.67	0.75	0.75	0.78	0.71	0.71	0.69	0.78	1.00			
Zn	-0.76	0.50	0.88	0.84	0.60	0.84	0.85	0.93	0.83	0.79	0.88	0.77	0.16	0.91	0.90	0.90	0.83	0.39	0.90	0.84	0.83	0.72	0.75	0.66	0.79	0.75	1.00		
SO ₄	-0.87	0.59	0.99	0.95	0.64	0.86	0.91	0.93	0.93	0.90	0.87	0.87	0.14	0.96	0.98	0.96	0.92	0.52	0.93	0.91	0.87	0.80	0.83	0.74	0.88	0.85	0.89	1.00	

p<0.05 excepto números en rojo

Los que no presentan una buena correlación ($r<0.5$) con el resto de los elementos son Na y K, aunque sí poseen correlación entre si ($r=0.52$, $p<0.05$), lo que indica un origen diferente de la actividad minera.

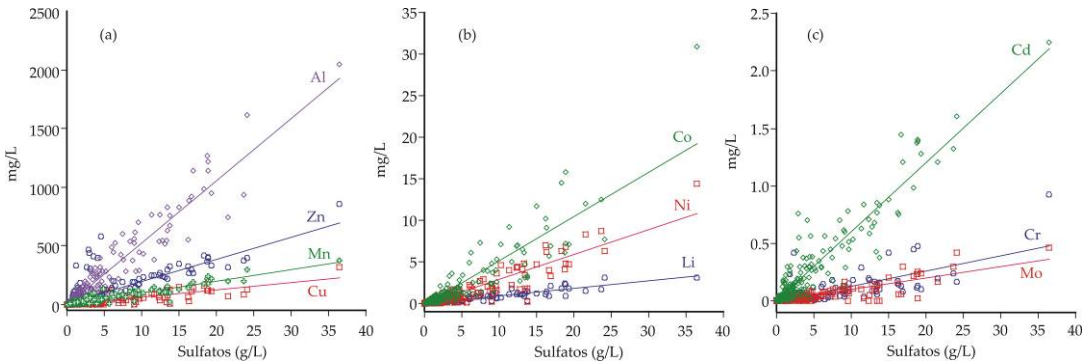


Figura IV.2.8. Regresión lineal entre la concentración de sulfatos y diferentes metales disueltos: (a) Al, Zn, Mn, Cu; (b) Co, Ni, Li ; (c) Cd, Cr, Mo

Entre las relaciones expuestas en la tabla IV.2.6, las más interesantes desde el punto de vista práctico son las encontradas con la conductividad eléctrica, ya que la mayoría de los elementos presentan una alta correlación con este parámetro físico-químico, de fácil medida en campo.

A partir del elevado número de datos obtenidos se ha construido la figura IV.2.9 donde se muestra la relación existente entre la concentración de la mayoría de los parámetros analizados con la conductividad eléctrica en un amplio rango desde 0.2 a 20 mS/cm. Todos los elementos muestran una relación potencial alométrica ($Y=aX^b$; $b>1$) con la conductividad, siendo esta relación muy alta para el caso del Al, Cd, Mg, Mn y sulfatos ($R^2 > 0.9$), y Co, Cu, Mo, Ni, Se y Sn ($R^2 > 0.8$). Los elementos que poseen una correlación más baja es el Fe ($R^2 = 0.62$) y Cr ($R^2 = 0.56$). Los contenidos en otros parámetros como As y Pb no poseen una buena relación con la conductividad eléctrica. La relación potencial entre la conductividad eléctrica y la concentración de estos metales disueltos es también válida para aguas con un rango de conductividad más bajo (hasta 5 mS/cm), tal y como se describe en el estudio realizado en las aguas del río Odiel a la altura de la localidad de Gibraleón (Sarmiento et al., 2004).

Con objeto de clasificar los arroyos en función del grado de afección se ha realizado un Análisis de Componentes Principales (ACP) de las variables analizadas (Figura IV.2.10a) a partir de la matriz de correlación de Spearman, sin rotación de ejes. Para ello se ha usado la media aritmética de los valores analizados en cada uno de los 67 puntos de observación para los siguientes elementos: Fe, As, Cr, Pb, Al, Cd, Co, Ni, Zn, Cu y sulfatos.

El primer factor del ACP explica el 81% de la varianza. Este factor está relacionado con el grado de contaminación de las muestras, que a su vez condiciona la concentración de elementos disueltos. El segundo factor solo explica el 6% de la varianza, no obstante también refleja una importante información: en la parte positiva se encuentra el Fe y otros muy tóxicos, As y Cr, que tienen una movilidad muy limitada debido a su elevada tendencia a adsorberse sobre los oxihidróxidos de Fe. En la parte negativa del segundo factor se localizan elementos como Cu, Ni y Zn que son más móviles. Por tanto, en función de este segundo factor se distribuyen los arroyos fuertemente afectados en relación a la cercanía con el foco contaminante. Aquellos con mayor concentración en Fe y As corresponderán con muestras tomadas más cercanas a los focos de contaminación, mientras que las más alejadas presentarán una menor proporción de Fe en relación a los elementos con mayor movilidad.

Se ha considerado como arroyos muy afectados aquellos que poseen una mayor concentración de elementos tóxicos disueltos, coincidiendo con los puntos que poseen un factor F1 superior a -0.3 en la figura IV.2.10c. Teniendo en cuenta esta clasificación entre arroyos afectados y arroyos muy afectados se han representado los histogramas de frecuencia de los parámetros medidos en ambos tipos de arroyos, en color verde para las muestras afectadas y en color azul para las muy afectadas. Se han diferenciado los dos tipos de arroyos con objeto de una mejor visualización de los resultados debido a la elevada contaminación que presentan los arroyos muy afectados con respecto a los de menor afección. En la figura IV.2.11 y IV.2.12 se representan estos histogramas para los elementos mayoritarios y minoritarios analizados respectivamente.

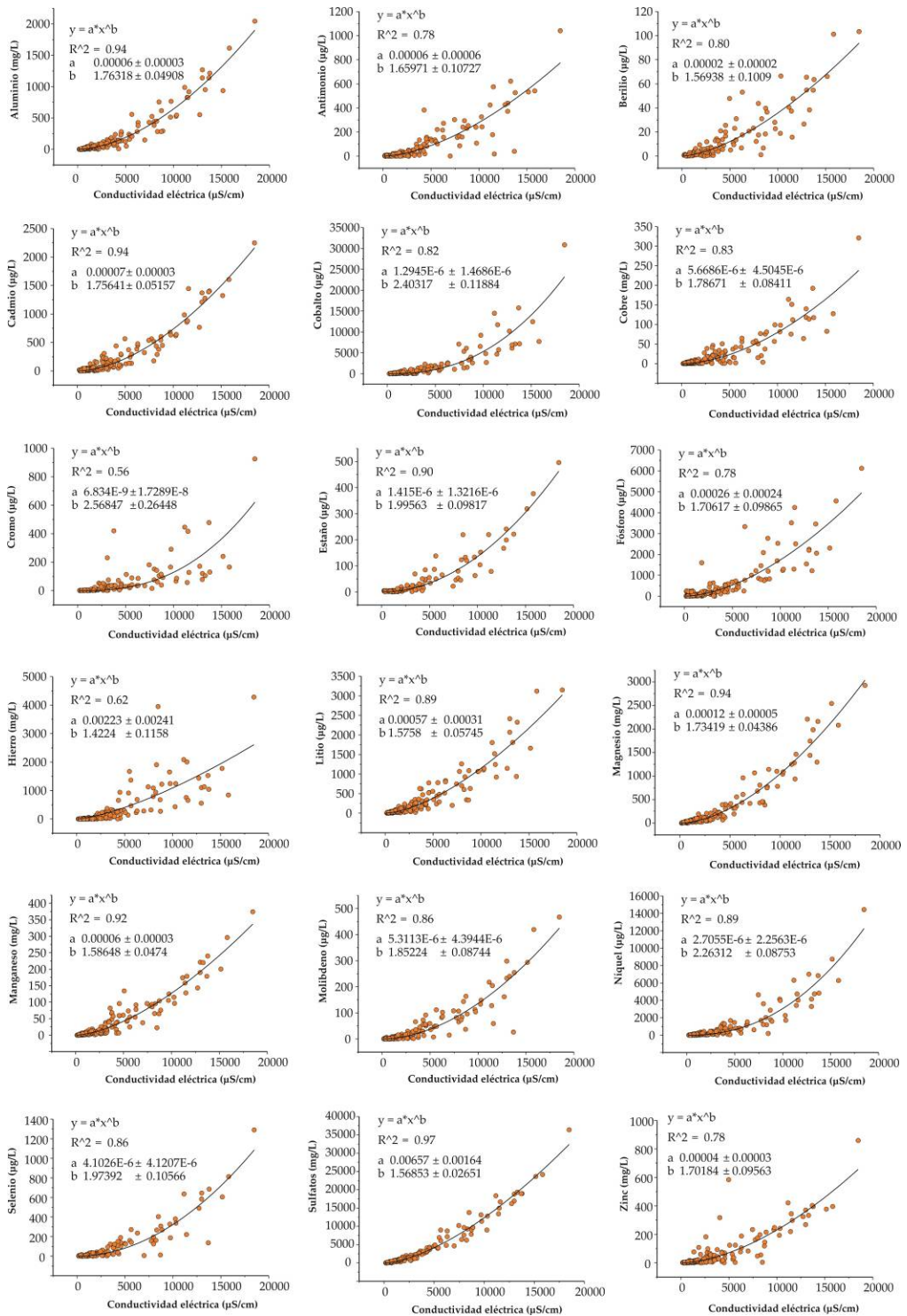


Figura IV.2.9. Relación existente entre algunos de los parámetros analizados y la conductividad.

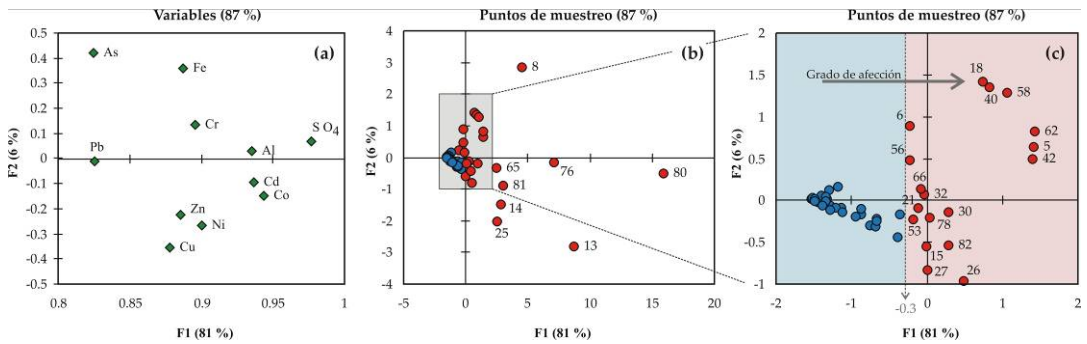


Figura IV.2.10. a) ACP de variables, b) ACP de muestras, c) ampliación del ACP de muestras. Para clave de muestras ver figura III.1.2.

En general todos los parámetros muestran el mismo patrón de frecuencias ya que la mayoría de las observaciones presentan los valores más bajos de concentración, y sólo son algunas muestras las que destacan con valores extremos muy superiores al resto.

Para todas las muestras pertenecientes a arroyos muy afectados (histogramas azules), el Al se encuentran por debajo de los 500 mg/L excepto en las muestras S13 y S80 que superan los 1000 mg/L. Estas muestras pertenecen a los arroyos Agrio (procedente de las minas de Riotinto) y Agustanos (procedente de las minas de Tharsis), respectivamente.

Esto mismo ocurre con elementos tales como Mn, Mg, Be, Cd, Li, Mo, Se, Ni y sulfatos, cuyos valores máximos y extremos se hallan en estos arroyos (S13 y S80) además de en el punto S76 perteneciente al arroyo de Aguas Agrias y afectados también por las minas de Tharsis. Otros elementos tales como Fe, Cr y Co también presentan concentraciones extremas muy diferentes al resto en el punto S80; el Zn en los puntos S80 y S25 (lixiviados de la mina Cueva de la Mora); As y Cu en el punto S8 (lixiviados de la mina La Poderosa) y Sr en el punto S56 (lixiviados de la mina de San Telmo).

Los arroyos con una menor afección minera (histogramas verdes) siguen la misma pauta, encontrándose un máximo de concentraciones en la mayoría de los parámetros medidos, muy diferente al resto y que en su gran mayoría coinciden con aquellos arroyos que reciben los vertidos muy contaminantes anteriormente descritos.

En la figura IV.2.13 se muestran los histogramas para los parámetros físico-químicos. Las muestras más afectadas (color azul) presentan potenciales redox superiores a 550mV, siendo más frecuentes entre 650 – 700 mV. El pH en estas muestras se sitúan en general entre 2.5 y 3. La conductividad eléctrica es muy variable, siendo más frecuente entre 2 y 4 mS/cm. Los arroyos menos afectados (color verde) se distribuyen en todo el rango de Eh, mientras que el pH es más frecuente de 3 a 4. En relación a la conductividad eléctrica los valores frecuentes varían entre 0 y 1.5 mS/cm.

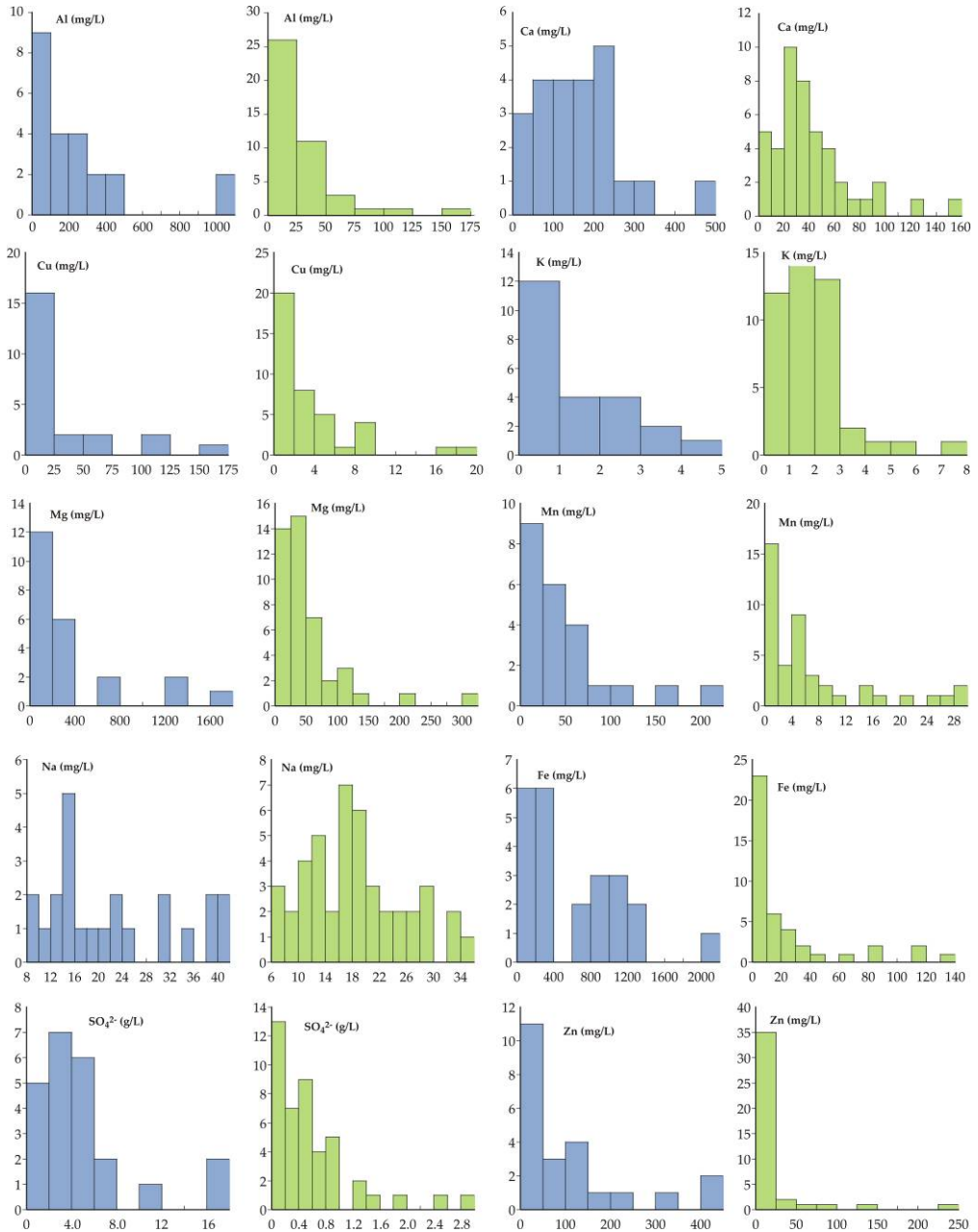


Figura IV.2.11. Histogramas de los parámetros mayoritarios analizados en las muestras afectadas (color verde) y muy afectadas (color azul)

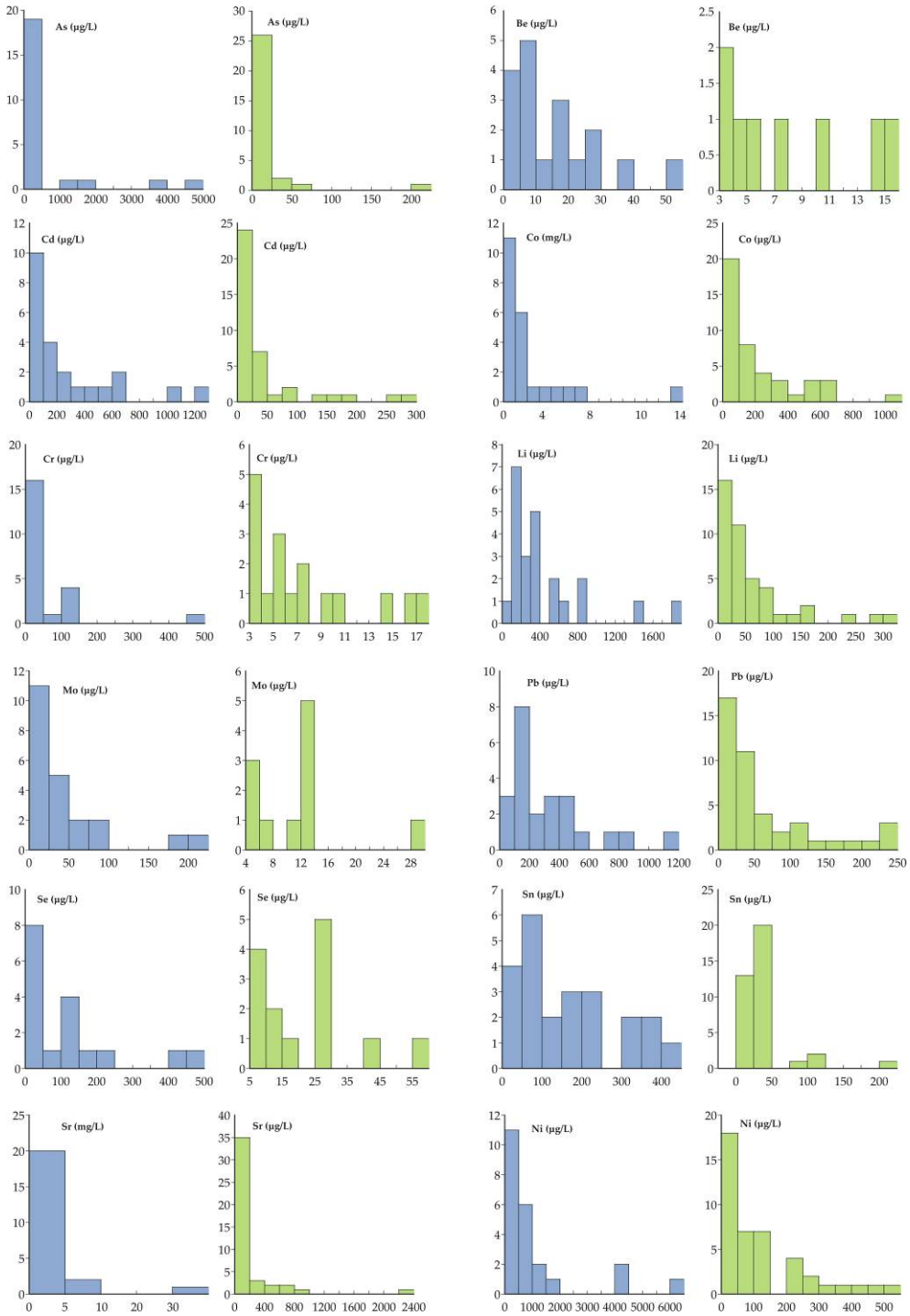


Figura IV.2.12. Histogramas de los elementos minoritarios analizados en las muestras afectadas (color verde) y muy afectadas (color azul)

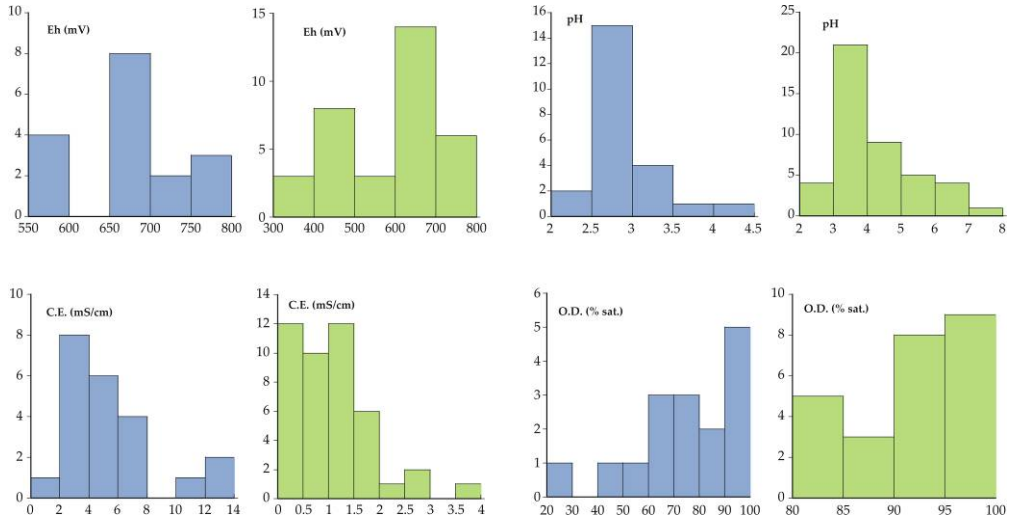


Figura IV.2.13. Histogramas de los parámetros físico-químicos en las muestras afectadas (verde) y muy afectadas (azul)

2.2.2. Clasificación de las muestras afectadas por AMD

A partir de los parámetros físico-químicos y los resultados del análisis de las especies de Fe podemos realizar una clasificación dentro de este tipo de muestras, atendiendo a los procesos químicos que tienen lugar. En la figura IV.2.14 se ha representado el potencial redox medido frente a la ratio de Fe^{2+}/Fe_t , pH, conductividad eléctrica y oxígeno disuelto.

Ajustando la curva IV.2.14d a una función de distribución de Boltzmann se obtiene que el valor de el potencial donde el ratio $Fe(II)/Fe(III)=1$ es $Eh \approx 715$ mV. A valores mayores de este potencial la especie oxidada del hierro será la predominante en las aguas afectadas por AMD. Este valor es ligeramente diferente al calculado por Sánchez España et al. (2005) (640 mV).

Observando la figura IV.2.14 podemos clasificar las muestras afectadas por AMD en la cuenca del Odiel en cuatro tipos diferentes en función de la distribución de especies de Fe, contenido en oxígeno disuelto, pH, conductividad eléctrica y potencial redox:

Grupo 1. Muestras con un potencial redox en el rango 650-750mV y una saturación en oxígeno disuelto menor del 60%. Para este tipo de muestras la conductividad eléctrica es superior a 4 mS/cm, el pH menor de 3 y la ratios $Fe(II)/Fe_t > 0.7$. Se trata de muestras tomadas muy cercanas a los focos contaminantes donde se produce la oxidación de la pirita. Como consecuencia de la reacción de oxidación se consume oxígeno (de ahí la baja concentración de oxígeno disuelto) y se genera Fe^{2+} (alta relación $Fe(II)/Fe_t$), acidez (bajo pH) y sulfatos

(que junto con el Fe^{2+} y otros elementos disueltos hace que el agua tenga una elevada conductividad eléctrica.

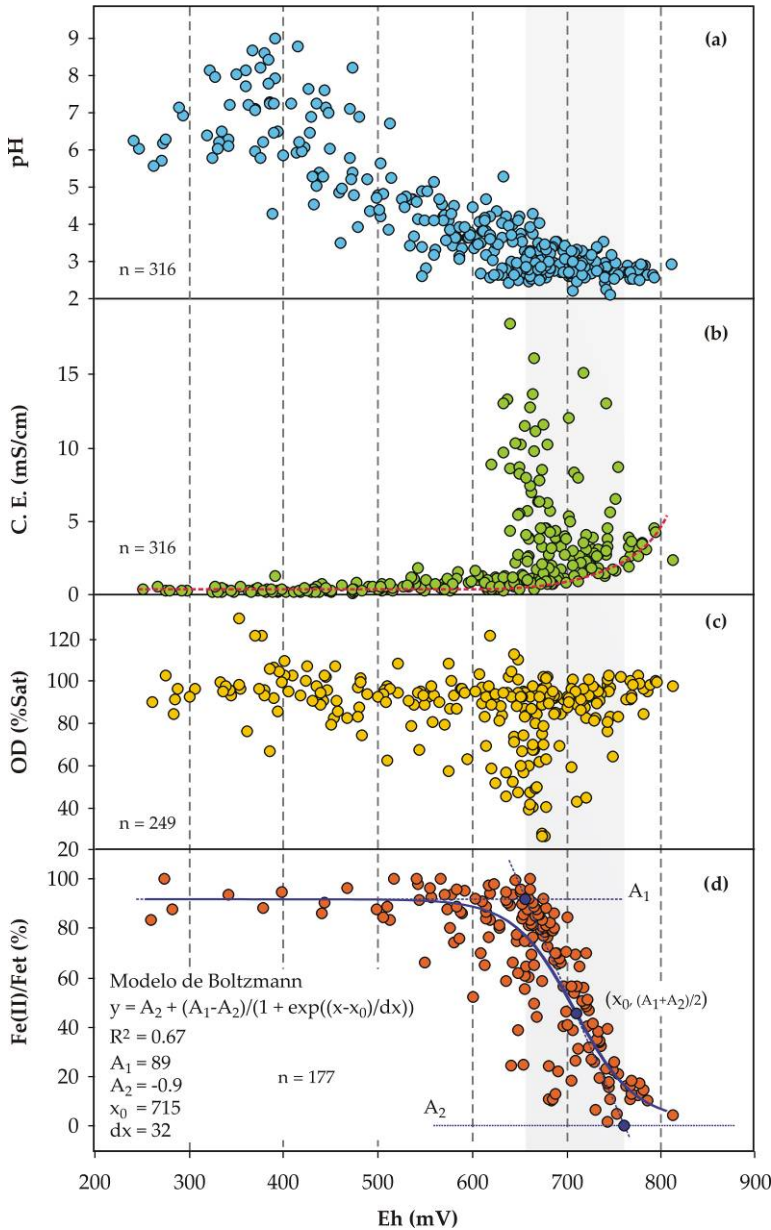


Figura IV.2.14. Relación entre el potencial rédox y el (a) pH, (b) conductividad eléctrica, (c) % de saturación de oxígeno disuelto y (d) distribución de las especies de Fe.

En la figura IV.2.15 se ha representado la relación existente entre la concentración total de hierro disuelto y la concentración de sulfatos. La ratio molar teórica ($\text{Fe}/\text{SO}_4^{2-} = 0.5$) que se obtendría de la oxidación de la pirita se ha representado mediante una línea roja.

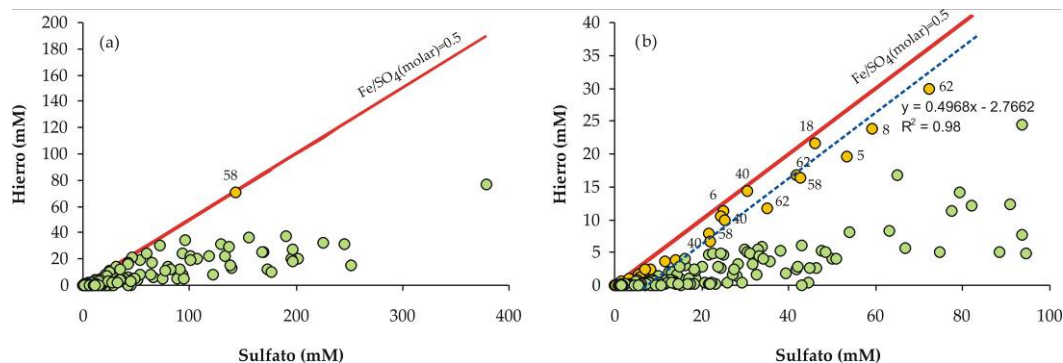


Figura IV.2.15. a) Relación entre el Fe total y la concentración de sulfatos, b) ampliación de la figura a.

La mayoría de las muestras analizadas presentan una ratio $\text{Fe}/\text{SO}_4^{2-} \ll 0.5$, indicando procesos de oxidación y consecuente precipitación del hierro. Si disminuimos los rangos de concentración (figura IV.2.15b) podemos observar que las muestras más próximas a la línea teórica (color amarillo) coinciden con aquellas que se encuentran más cercanas al foco contaminante, coincidiendo con este primer tipo de muestras, cuyo ratio molar $\text{Fe}/\text{SO}_4^{2-}$ es 0.4968 (Figura IV.2.15b).

Grupo 2. Muestras con potencial rédox superior a 750 mV. Se trata de un grupo de muestras que se encuentran en condiciones fuertemente óxicas con una saturación en oxígeno disuelto mayor del 80% y $\text{pH} < 3$. La concentración de hierro disuelto no es muy alta, encontrándose mayoritariamente en su forma oxidada (ratios $\text{Fe(II)}/\text{Fe}$ < 0.3) (Figura IV.2.16). Por otro lado, la conductividad eléctrica no supera los 5 mS/cm, por lo que se trata de aguas procedentes de medios donde se están dando fuertes procesos de precipitación, lo que se traduce en una elevada acidez y moderada carga de metales tóxicos.

Grupo 3. Muestras con un potencial rédox en el rango 650-750 mV y una saturación en oxígeno disuelto mayor del 60%. Poseen un pH menor de 4 y un ratio $\text{Fe(II)}/\text{Fe}$ menor a medida que aumenta el contenido en oxígeno (Figura IV.2.17).

Este tipo de muestras corresponden a los lixiviados de minas más alejados del foco contaminante. Cuando los lixiviados afloran a la superficie, en contacto con el aire aumenta el contenido en oxígeno disuelto ($\text{OD} > 60\%$). Bajo estas condiciones se produce la oxidación del Fe(II) , por lo que los ratios $\text{Fe(II)}/\text{Fe}$ estarán distribuidos en un amplio rango. Si el $\text{pH} > 3$ se favorecen los precipitados de oxihidróxidos de Fe(III) y los consecuentes procesos de adsorción y/o coprecipitación.

Grupo 4. Muestras con potencial rédox inferior a 650 mV. Son aguas menos afectadas que las anteriores, con un $\text{pH} > 3.5$, una conductividad eléctrica menor de 2 mS/cm y una saturación en oxígeno mayor del 50%. El contenido en hierro disuelto en general es bajo y se encuentra fundamentalmente como Fe(II) , debido a que en estas condiciones de pH están

muy favorecidos los procesos de precipitación del Fe(III). En general se trata de muestras con un bajo grado de afección.

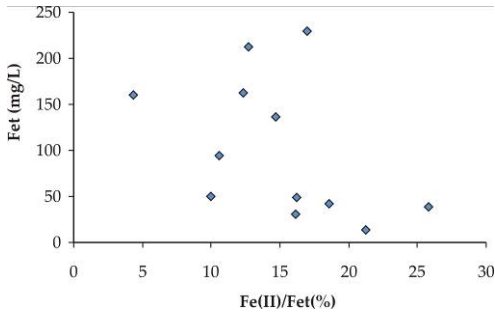


Figura IV.2.16. Relación entre el contenido de Fe total y la distribución de las especies de Fe en las muestras con Eh > 750 mV.

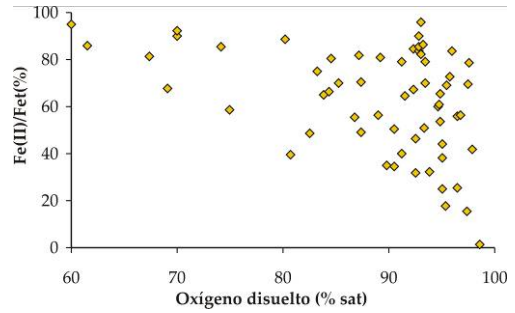


Figura IV.2.17. Muestras con $650 < Eh < 750$ mV y O.D. > 60% sat.

En la figura IV.2.18 se han representado todas las muestras según la clasificación realizada por Plumlee et al. (1999) para aguas afectadas por drenajes ácidos de minas. Este autor considera la suma de las concentraciones de metales base (Zn, Cu, Cd, Pb, Co y Ni) e ignora elementos como Fe, Al y Mn, más abundantes en los lixiviados para diferenciar entre los procesos derivados exclusivamente de la oxidación de los sulfuros, con los debidos a procesos de hidrólisis y otros relacionados.

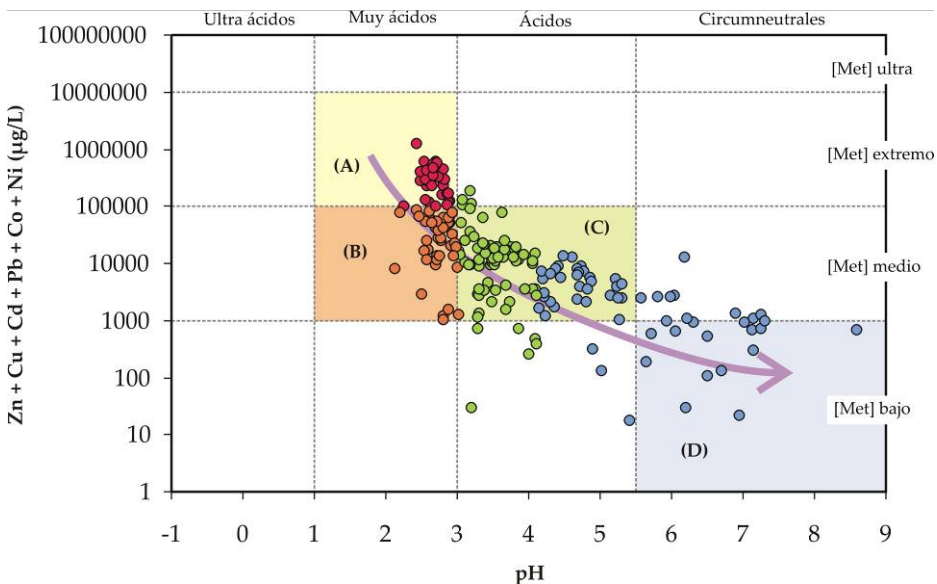


Figura IV.2.18. Relación entre el pH y la suma de la concentración de Zn, Cu, Cd, Pb, Co y Ni de las muestras afectadas por AMD en la cuenca del Odriel

Según la clasificación realizada por Plumlee et al. (1999) las aguas afectadas por AMD de la cuenca del Odiel son fundamentalmente de cuatro tipos: A) de acidez alta y contenido metálico extremo, B) de acidez alta y contenido metálico medio C) de acidez media y contenido metálico medio, y D) de acidez cercana a la neutralidad y contenido metálico bajo.

Si comparamos la agrupación realizada anteriormente en función de las propiedades físico-químicas y la ratio Fe(II)/Fe con la clasificación de Plumlee et al. (1999), se obtiene que las muestras cuyas propiedades físico químicas se encuentran en el grupo 1 (potencial redox en el rango 650-750 mV y saturación en oxígeno disuelto menor del 60%) corresponden con las del tipo A (muy ácidas y contenido metálico extremo), representadas en la figura IV.2.18 en color rojo. Las muestras pertenecientes al grupo 2 (potencial redox superior a 750 mV) corresponden con el tipo B (muy ácidas y contenido metálico medio), representadas en la figura IV.2.18 en color naranja. Las muestras pertenecientes al grupo 3 (potencial redox en el rango 650-750 mV y saturación en oxígeno disuelto mayor del 60%) corresponden con el tipo C (ácidas y contenido metálico medio), representadas en la figura IV.2.18 en color verde. Las muestras pertenecientes al grupo 4 (potencial redox inferior a 650 mV) se encuentran entre los tipos C y D (pH cercano a la neutralidad y contenido metálico medio o bajo), representadas en la figura IV.2.18 en color azul.

Estos diferentes tipos pueden explicarse como resultado de la atenuación natural de los lixiviados ácidos (Lambeth, 1999), cuya evolución sería la indicada por la flecha de la figura IV.2.18. Los lixiviados producidos por la oxidación de los sulfuros contienen una elevada proporción de Fe^{2+} y metales tóxicos, así como valores muy bajos de pH y oxígeno disuelto (Tipo A). En contacto con la atmósfera se produce la oxidación de Fe^{2+} a Fe^{3+} con la consiguiente precipitación de oxihidróxidos de Fe. Esto hace que el Eh aumente mientras que el pH se mantiene y la concentración de metales disminuya ligeramente (Tipo B). A medida que estos lixiviados se mezclan con aguas no afectadas se agota el Fe^{3+} disuelto y el pH aumenta (Tipo C). Las muestras del tipo D serían aguas en las que los procesos de dilución han sido muy intensos, de forma que los valores de pH son próximos a la neutralidad y han precipitado la mayor parte del Fe y metales tóxicos. Además muchos elementos disminuyen su concentración debido a procesos de coprecipitación y adsorción superficial.

2.2.3. Análisis del estado de saturación y especiación química

La precipitación de un mineral a partir de una disolución se puede abordar comparando el estado de saturación del mineral con respecto al equilibrio. Para obtener el estado de saturación del mineral se define el producto de actividad iónico (PAI), como el producto de las actividades de los iones que intervienen en la reacción de formación del mineral.

El estado de equilibrio químico en el agua se expresa en términos de ecuaciones que gobiernan el comportamiento de las especies. Estas ecuaciones son fundamentalmente la ley de acción de masas, balance de masa, balance de cargas iónicas y cálculo de cocientes de

equilibrio que describen la disolución de minerales, los cuales se comparan con constantes de equilibrio apropiadas para indicar el grado de saturación de minerales en la disolución.

A partir de los datos de composición química del agua se han determinado las actividades iónicas de las especies disueltas e índices de saturación de los minerales característicos en este tipo de ambientes a través del programa PHREEQC, el cual utiliza la aproximación de Debye-Hückel para el cálculo de los coeficientes de actividad (Parkhurst y Appelo, 1999). Se obtienen los índices de saturación de los minerales a partir de la ecuación:

$$IS = \log PAI - \log K \tag{IV.2.5}$$

Esta expresión representa la relación del producto de actividad iónica (PAI) y la constante de equilibrio (K). Un sistema estará subsaturado ($IS < 0$), sobresaturado ($IS > 0$) o en equilibrio ($IS = 0$) con respecto a una fase mineral en particular.

Desde un punto de vista termodinámico se puede cuantificar el desplazamiento del equilibrio de la reacción de solubilidad de un mineral por medio de la energía libre. La precipitación o disolución de una fase cristalina es el resultado de un desequilibrio entre el sólido y el medio que lo rodea. La fase más estable será la que tiene una menor energía libre. Pero la existencia de sobresaturación no garantiza que la fase sólida se forme a pesar de ser estable. Es una condición necesaria pero no suficiente, ya que para que se forme un mineral deben darse además unas condiciones cinéticas favorables (Söhnel y Garside, 1992).

Se han comparado los valores experimentales del potencial redox (medido en el campo), con los estimados mediante PHREEQC utilizando el par redox Fe^{2+}/Fe^{3+} a partir de los análisis de especies de Fe (Figura IV.2.19). La buena correlación obtenida nos permitirá valorar el estado de oxidación del Fe en los cursos afectados por AMD a partir del potencial redox medido en campo cuando la especiación de Fe no se haya determinado experimentalmente.

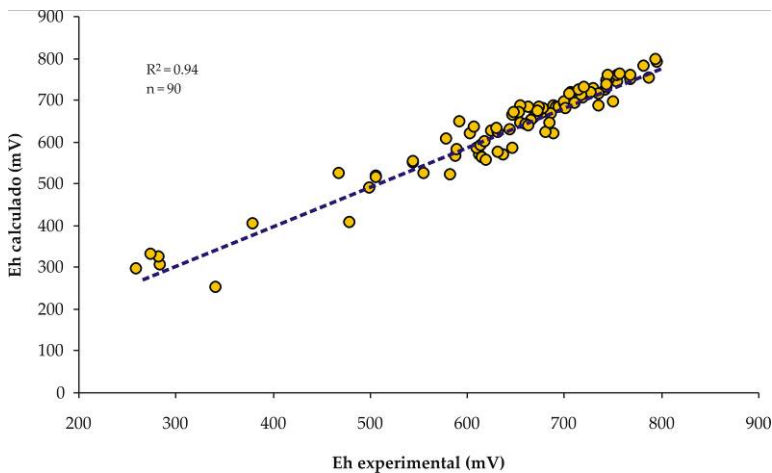


Figura IV.2.19. Relación entre el Eh medido en campo y el Eh calculado por PHREEQC a partir de los análisis de Fe^{2+} y Fe^{3+} .

Especies químicas

Utilizando las bases de datos MINTEQ, se han calculado las especies disueltas más características de los metales mayoritarios (Fe, Al, Cu, Mn, Zn, Ca y Mg) y algunos minoritarios (Cd, Cr y Pb) en diferentes intervalos de pH (Tabla IV.2.7).

Tabla IV.2.7. Especies químicas disueltas en la cuenca del Odiel.

Nº muestras	pH=2-3		pH=3-4		pH=4-5		pH>5		
	96	74	33	50	mM	%	mM	%	
Fe	Fe ²⁺	6.33E+00	63.5	6.09E-01	75.4	4.33E-02	73.9	2.47E-02	67.6
	FeSO ₄ ^r	1.59E+00	16.0	3.54E-02	4.39	8.53E-05	0.15	-	-
	FeSO ₄	1.03E+00	10.3	8.30E-02	10.3	2.76E-03	4.71	8.66E-04	2.37
	FeOH ²⁺	4.33E-01	4.34	3.71E-02	4.60	1.31E-03	2.23	3.60E-05	0.10
	Fe ³⁺	4.12E-01	4.14	1.15E-02	1.43	4.34E-05	0.07	-	-
	Fe(OH) ₂ ⁺	3.93E-02	0.39	3.03E-02	3.75	1.11E-02	18.9	7.44E-03	20.4
	Fe(SO ₄) ₂ ⁻	1.34E-01	1.34	1.63E-03	0.20	-	-	-	-
	Fe(OH) ₄ ^r	-	-	-	-	-	-	1.97E-03	5.41
	Fe(OH) ₃	-	-	-	-	-	-	1.51E-03	4.14
	Al	Al ³⁺	7.31E+00	58.5	9.17E-01	68.5	2.50E-01	69.0	3.33E-03
AlSO ₄ ^r		4.10E+00	32.8	3.74E-01	28.0	7.21E-02	19.9	6.43E-04	2.56
Al(SO ₄) ₂ ⁻		1.07E+00	8.56	3.79E-02	2.83	4.26E-03	1.17	2.18E-05	0.09
AlOH ²⁺		1.27E-02	0.10	9.10E-03	0.68	2.37E-02	6.54	1.86E-03	7.43
Al(OH) ₂ ⁺		-	-	3.41E-04	0.03	1.17E-02	3.23	6.45E-03	25.7
Al(OH) ₃		-	-	-	-	6.72E-04	0.19	9.61E-03	38.3
Al(OH) ₄ ^r		-	-	-	-	-	-	3.17E-03	12.6
Cu	Cu ²⁺	5.66E-01	88.9	6.77E-02	89.8	2.69E-02	92.3	2.34E-03	80.1
	CuSO ₄	7.08E-02	11.1	7.74E-03	10.2	2.23E-03	7.65	1.18E-04	4.05
	Cu(OH) ₂	-	-	-	-	-	-	4.62E-04	15.8
Mn	Mn ²⁺	1.04E+00	85.6	1.78E-01	88.4	5.65E-02	92.4	1.17E-02	93.5
	MnSO ₄	1.74E-01	14.4	2.34E-02	11.6	4.67E-03	7.63	7.61E-04	6.11
	MnCO ₃ /HCO ₃ ⁺	-	-	-	-	-	-	4.56E-05	0.37
Zn	Zn ²⁺	1.63E+00	82.2	2.59E-01	85.8	4.80E-02	90.4	1.53E-02	88.2
	ZnSO ₄	3.55E-01	17.8	4.28E-02	14.2	5.07E-03	9.55	1.21E-03	6.99
	ZnCO ₃	-	-	-	-	-	-	6.49E-04	3.75
	Zn(OH) ₂	-	-	-	-	-	-	1.78E-04	1.03
Ca	Ca ²⁺	3.45E+00	83.6	1.25E+00	87.5	1.64E+00	85.6	5.22E-01	93.9
	CaSO ₄	6.78E-01	16.4	1.80E-01	12.5	2.76E-01	14.4	2.90E-02	5.21
	CaCO ₃ /HCO ₃ ⁺	-	-	-	-	-	-	5.01E-03	0.90
Mg	Mg ²⁺	1.85E+01	83.3	2.34E+00	89.3	1.05E+00	92.2	5.11E-01	95.1
	MgSO ₄	3.71E+00	16.7	2.80E-01	10.7	8.84E-02	7.78	2.18E-02	4.06
	MgCO ₃ /HCO ₃ ⁺	-	-	-	-	-	-	4.70E-03	0.88
Cd	Cd ²⁺	2.57E-03	76.08	4.15E-04	84.1	1.78E-04	86.9	1.16E-04	85.2
	CdSO ₄	7.12E-04	21.05	7.60E-05	15.4	2.60E-05	12.7	5.15E-06	3.80
	Cd(SO ₄) ₂ ²⁻	9.69E-05	2.87	2.65E-06	0.54	7.43E-07	0.36	4.29E-08	0.03
	CdCO ₃	-	-	-	-	-	-	9.16E-06	6.76
	CdHCO ₃ ⁺	-	-	-	-	-	-	5.69E-06	4.19
Cr	Cr ³⁺	1.51E-03	98.86	2.82E-04	96.9	3.70E-05	74.8	6.83E-07	3.52
	Cr(OH) ₂ ⁺	1.23E-05	0.81	6.63E-06	2.28	9.19E-06	18.6	7.01E-06	36.1
	CrOHSO ₄	5.01E-06	0.33	2.28E-06	0.79	2.88E-06	5.83	1.01E-06	5.20
	Cr(OH) ₂ ⁺	-	-	2.25E-08	0.01	3.78E-07	0.77	9.98E-06	51.4
	Cr(OH) ₃	-	-	-	-	-	-	7.20E-07	3.71
Pb	Pb ²⁺	6.82E+04	98.34	7.68E+04	99.7	8.18E+04	99.8	3.82E+04	94.9
	Pb(SO ₄) ₂ ²⁻	1.15E+03	1.66	2.37E+02	0.31	1.48E+02	0.18	3.61E+01	0.09
	Pb(CO ₃) ₂ ²⁻	-	-	-	-	-	-	2.03E+03	5.04

En todo el rango de pH estudiado la mayor parte de las especies metálicas en disolución se encuentran como especies iónicas libres, como por ejemplo Fe^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , excepto el Al y otros elementos como Cr, As, Mo, etc., que a $\text{pH} > 5$ se encuentran fundamentalmente como oxianiones y especies hidroxiladas.

La fuerte contribución de los iones sulfato a la fuerza iónica de estas aguas, es la responsable de una gran cantidad de especies disueltas sulfatadas tales como AlSO_4^+ , FeSO_4 , CuSO_4 , ZnSO_4 , etc., que ostentan el segundo lugar de importancia para casi todo el rango de pH. El Fe en su estado más oxidado, se encuentra presente en disolución como especie sulfatada FeSO_4^+ en un 16% del Fe total disuelto, frente al 4% de Fe^{3+} libre, en medios de pH entre 2 – 3. Estas especies sulfatadas juegan un papel importante en la hidroquímica de las aguas ácidas puesto que están íntimamente relacionadas con los procesos mineralógicos que tienen lugar en estos ambientes.

Al incrementar el pH, los complejos $\text{M}(\text{OH})_n$ se encuentran favorecidos por el aumento de la actividad de los iones OH^- . A medida que disminuye la actividad del ión sulfato y aumenta el pH, aumenta también la proporción de especies hidroxiladas disueltas.

En la figura IV.2.20 se ha representado el % molar de las especies de Fe en función del pH. A pH ácidos ($\text{pH} < 4$) las especies predominantes son el Fe^{2+} y la especie sulfatada FeSO_4^+ . A medida que el pH aumenta y la concentración de sulfatos disminuye, las especies predominantes son el Fe^{2+} y las hidroxiladas $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, para un rango de pH de 4 a 7, y $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ para $\text{pH} > 7$.

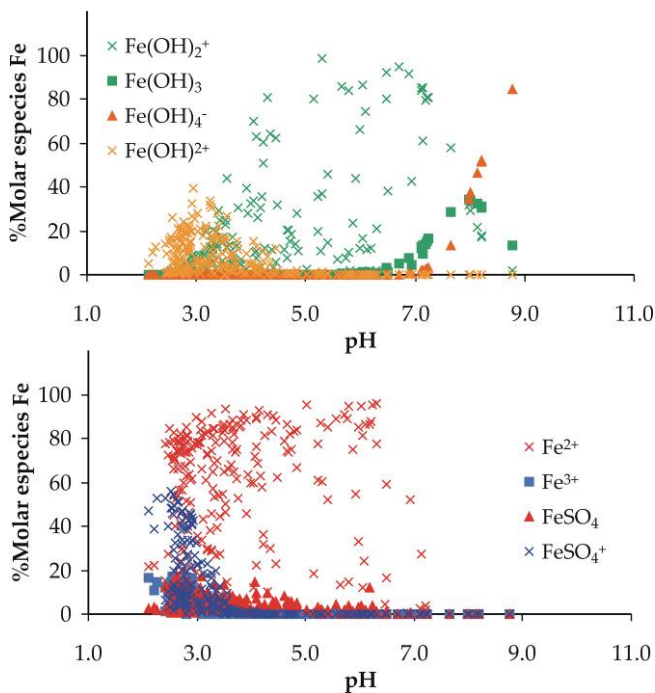


Figura IV.2.20. Distribución de las especies de Fe en función del pH en los puntos afectados por AMD

La figura IV.2.21 muestra la distribución de las especies mayoritarias disueltas de Al en función del pH. Las especies más abundantes a $\text{pH} < 5$ son la especie libre disuelta Al^{3+} y la sulfatada AlSO_4^+ . Para $\text{pH} > 5$ las especies dominantes son las hidroxiladas, de manera que a pH entre 5 y 6 la mayoría es $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ y para $\text{pH} > 6$ la especie $\text{Al}(\text{OH})_3$.

En la figura IV.2.22 se representa la distribución de especies de otros metales mayoritarios y minoritarios en función del pH. El Ca (Figura IV.2.22a) se encuentra mayoritariamente como ión libre Ca^{2+} en todo el rango de pH, aunque el par iónico $\text{CaSO}_4(\text{aq})$ es estable cuando la actividad de los iones sulfato es alta.

El cobre se encuentra mayoritariamente en su forma iónica libre Cu^{2+} (Figura IV.2.22b). Cuando la actividad de los iones sulfatos es alta, la especie sulfatada $\text{CuSO}_4(\text{aq})$ tiene una cierta importancia. A pH mayores 7 las especies más estables solubles son las hidroxiladas $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{aq})$.

Las especies de Zn disueltas tienen una distribución similar a las de Cu (Figura IV.2.22c), siendo la especie iónica libre, Zn^{2+} , la más abundante. Los datos de solubilidad para las especies carbonatadas e hidroxiladas del Zn dados por Hem (1972) indican que estas especies pueden ser estables en medios acuosos neutros y básicos.

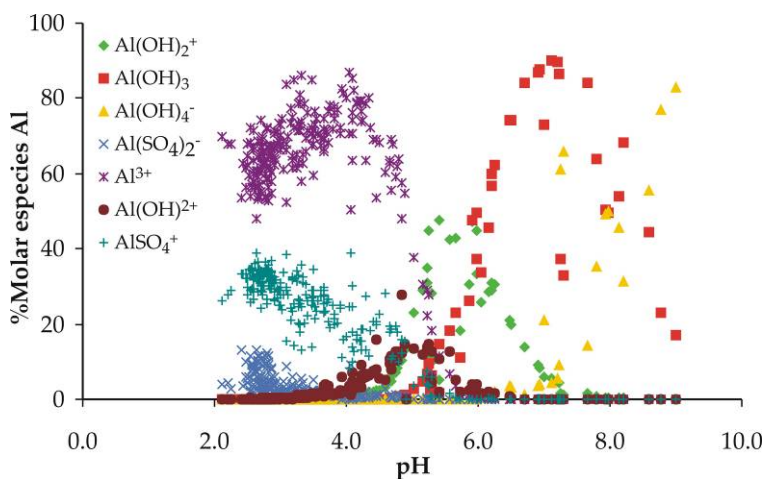


Figura IV.2.21. Distribución de las especies de Al disueltas en función del pH en las muestras estudiadas de la cuenca del río Odriel

Las especies de Cd disueltas se encuentran fundamentalmente como ión metálico libre Cd^{2+} y complejos sulfatados (Figura IV.2.22d). El equilibrio de solubilidad de las especies carbonatadas de Cd fue determinado por Hem (1972) para altos valores de pH, pero la capacidad de este metal a ser adsorbido sobre los Oxihidróxidos de Fe hace que este metal sea prácticamente inexistente en disolución a $\text{pH} > 4$ en estas aguas.

En general, la movilidad del Pb en agua es muy baja. Las principales formas disueltas son el ión libre Pb^{2+} en medios fuertemente ácidos (Figura IV.2.22e), y cuando la actividad de los sulfatos es alta, también puede ser importante el par iónico $PbSO_4(aq)$. A pH más altos, las especies más solubles son los complejos carbonatados ($PbCO_3(aq)$). Disoluciones con pH entre 7.5 y 8.5 y concentraciones de bicarbonatos de 60 mg/L pueden llegar a tener hasta 50 $\mu\text{g/L}$ de Pb disuelto en forma carbonatada (Hem, 1985). La existencia de esta especie es posible en algunas muestras de los lixiviados de las balsas de Almagrera (punto 42, figura IV.1.39), donde en ocasiones se han hallado concentraciones altas de Pb incluso a pH cercanos a la neutralidad. Un ejemplo sería la muestra tomada en mayo de 2004: con un pH de 6.2, 1.5 g/L de sulfatos, 31 mg/L de bicarbonatos y 42 $\mu\text{g/L}$ de Pb. En este caso la especie más abundante es la sulfatada (53%) debido a la alta concentración de sulfatos.

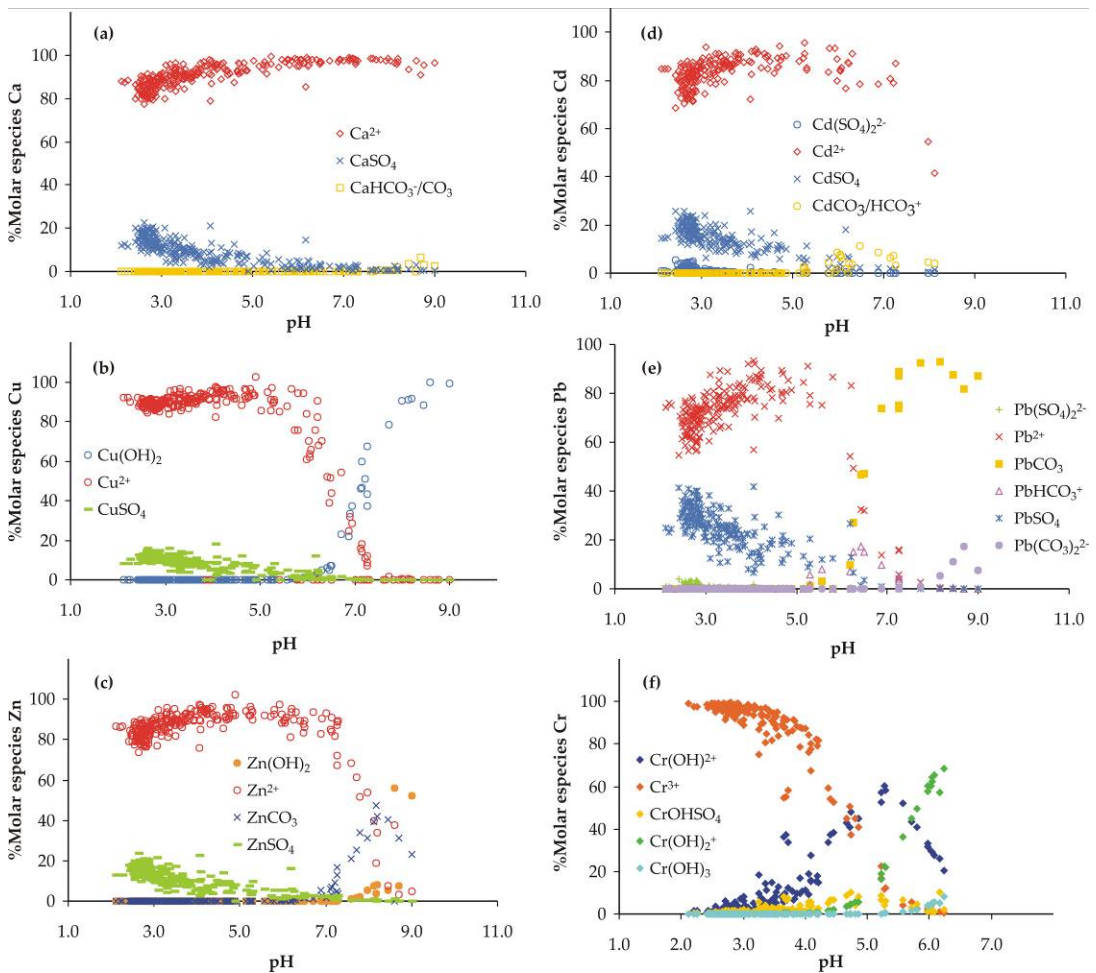


Figura IV.2.22. Distribución de las especies disueltas en función del pH de Ca, Cd, Cu, Pb, Zn y Cr en las aguas afectadas de la cuenca.

En los medios acuáticos las especies disueltas de Cr pueden encontrarse en los estados de oxidación 3+ y 6+. El diagrama de pH-Eh aportado por Hem (1977) muestra hasta seis diferentes formas iónicas estables en los sistemas acuosos. A pH ácidos las especies más estables son la reducida libre Cr^{3+} y la oxidada $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. A medida que aumenta el pH las especies estables son las hidroxiladas con número de oxidación +3 (CrOH^{2+} , $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ y $\text{Cr}(\text{OH})_4^+$) y con número de oxidación +6 (CrO_4^{2-}). Como se observa en la figura IV.2.22f, en las aguas ácidas de la cuenca del Odiel sólo está presente en disolución las especies con estado de oxidación +3.

En medios ácidos, los Oxihidróxidos de Fe poseen una superficie con una densidad electrónica positiva debido a la cantidad de iones H_3O^+ que existen en el medio (Zanker et al., 2002). La presencia de coloides y precipitados de Oxihidróxidos férricos inhibe fuertemente la movilidad de la especie $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ dado su carácter aniónico, el cual se une electrostáticamente a la superficie positiva de estos sólidos.

Otros metales y metaloides tales como Mo, As y Se poseen una movilidad muy limitada en medios ácidos y presencia de Oxihidróxidos de Fe, debido al carácter aniónico de algunas de sus especies. El Mo en medios acuosos oxidantes y pH entre 2 – 5 es estable como especie HMoO_4^- , mientras que a $\text{pH} > 5$ la especie dominante es el MoO_4^{2-} . El selenio en medios acuosos oxidantes puede encontrarse en las especies disueltas selenito (SeO_3^{2-}) y selenato (SeO_4^{2-}). El arsénico en solución es estable en los estados de oxidación +3 y +5. La especie de As^{5+} más estable en condiciones ácidas es H_2AsO_4^- , mientras que a $\text{pH} > 7$ se tiene la especie HAsO_4^{2-} (Dixit y Hering, 2003).

Estados de saturación

Como se ha visto, los metales más abundantes en las aguas afectadas por AMD son el Fe y el Al. La elevada actividad de estos iones en disolución provoca sobresaturación en muchas de las especies minerales en los que estos metales forman parte. Estas fases minerales juegan un papel hidroquímico fundamental ya que van a determinar no solo la movilidad del Fe y Al sino también la de otros muchos metales y metaloides por procesos de co-precipitación y adsorción.

En la tabla IV.2.8 se exponen los valores medios de los índices de saturación de las fases minerales de Fe y Al más frecuente en estos medios en función del pH, calculados según las constantes termodinámicas obtenidas a partir de las bases de datos WATEQ4F (Ball y Nordstrom, 1991) y MINTEQA2 (Allison et al., 1990).

Para la determinación de los índices de saturación de la schwertmannita se han usado las constantes termodinámicas utilizadas por Yu et al. (1999) y Bigham et al. (1994). Aunque la base de datos MINTEQA2 es más extensa en cuanto a especies químicas se refiere, WATEQ4F ha sido comparada y utilizada frecuentemente en aguas ácidas de mina (Ball y Nordstrom, 2006). En este trabajo se van a utilizar ambas bases de datos para comparar las diferencias observadas.

Oxihidroxisulfatos de Fe

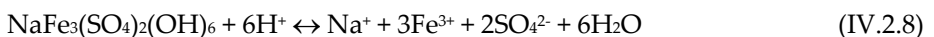
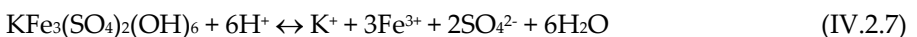
A pH<3 y cuando la actividad de los iones sulfatos es elevada, las fases minerales de Fe más estables termodinámicamente son los oxihidroxisulfatos K-jarosita, Na-jarosita y H₃O-jarosita (Jonsson et al., 2006). La figura IV.2.23 relaciona los índices de saturación de estas tres fases minerales con el pH en las muestras analizadas. Según las constantes termodinámicas de la base de datos MINTEQA2, los índices de saturación para estas fases minerales serían mayores de cero en casi todo el rango de pH estudiado (Figura IV.2.23a), indicando que la mayoría de las muestras estudiadas estarían sobresaturadas en los tres tipos de jarositas. Según las constantes usadas en la base de datos WATEQ4F estos minerales son termodinámicamente más inestables (Figura IV.2.23b), ajustándose más a las observaciones realizadas tanto en campo como en experimentos de laboratorio por muchos investigadores (Alpers et al., 1989; Daoud y Karamanev, 2006; Smith et al., 2006a; Smith et al., 2006b).

Tabla IV.2.8. Índices de saturación de las fases minerales presentes en las aguas afectadas de la cuenca del Odiel

pH	Log K	pH=2-3 (N=96)			pH=3-4 (N=75)			pH=4-5 (N=36)			pH>5 (N=35)			
		Me	Ma	Mi	Me	Ma	Mi	Me	Ma	Mi	Me	Ma	Mi	
Al(OH) _{3(a)}	Al(OH) ₃	10.8 (a)	-5.62	-4.37	-6.89	-4.23	-2.55	-5.86	-1.97	-0.44	-3.51	-0.69	0.67	-2.53
Gibbsite	Al(OH) ₃	8.11 (a)	-3.97	-2.85	-5.25	-2.54	-0.87	-4.09	-0.26	1.28	-1.78	1.04	2.34	-0.84
Alunita	KAl ₂ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	-1.40 (a)	-1.90	0.92	-8.64	0.32	4.19	-5.37	0.37	8.63	-0.17	0.73	7.41	-10.3
Jurbanita	AlOHSO ₄	-3.23 (a)	0.16	1.02	-0.79	-0.04	0.87	-1.20	0.21	1.26	-1.05	-3.29	0.48	-9.39
Basaluminita	Al ₂ (OH) ₁₀ SO ₄	22.7 (a)	-10.6	-7.34	-16.0	-5.98	-0.33	-12.2	1.40	7.60	-4.00	1.90	7.90	-7.09
Ferridrita	Fe ₂ (OH) ₆ 4H ₂ O	4.89 (a)	-1.24	0.04	-2.74	-0.78	0.73	-2.33	-0.12	0.79	-2.08	1.73	4.22	-0.42
Goethita	FeOOH	-1.00 (a)	3.00	4.02	1.35	3.35	4.62	2.20	4.07	4.70	3.35	5.77	8.09	4.27
Goethita	FeOOH	1.40 (b)	2.25	3.53	0.75	2.71	4.22	1.16	3.37	4.28	1.41	5.22	7.71	3.07
H-jarosita	(H ₃ O)Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	-12.1 (c)	6.23	10.3	1.31	3.66	8.12	-0.51	1.61	3.64	-0.87	-0.96	2.27	-3.19
H-jarosita	(H ₃ O)Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	-5.39 (a)	0.11	2.91	-4.48	-2.08	3.33	-6.41	-4.61	-1.03	-12.2	-7.09	-2.69	-11.7
K-jarosita	KFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	-14.8 (c)	6.80	10.8	-2.45	5.56	10.4	-3.56	4.71	6.84	2.78	3.88	6.61	1.97
K-jarosita	KFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	-9.21 (a)	1.76	4.90	-7.39	0.50	5.91	-8.69	-0.90	2.31	-8.14	-1.72	1.76	-7.03
Na-Jarosita	NaFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	-11.2 (c)	5.09	9.17	0.14	3.31	8.25	-1.24	2.28	4.51	0.08	1.52	4.15	-0.54
Na-Jarosita	NaFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	-5.28 (a)	-0.44	2.84	-5.02	-1.99	3.59	-6.63	-3.56	-0.08	-10.7	-4.33	-0.68	-10.3
Scwertmannita	Fe ₂ O ₈ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	10.5 (d)	3.78	12.8	-8.12	4.19	17.1	-6.66	4.78	13.24	-16.83	12.7	25.0	-2.79
Scwertmannita	Fe ₂ O ₈ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	18.0 (b)	-3.72	5.31	-15.62	-3.31	9.57	-14.16	-2.72	5.74	-24.33	5.22	17.5	-10.3
Yeso	CaSO ₄ ·2H ₂ O	-4.58 (a)	-0.79	-0.11	-2.15	-1.50	0.01	-2.85	-1.82	0.36	-3.03	-2.61	-0.38	-4.13

Me: Medio; Ma: Máximo; Mi: Mínimo
 (a): WATEQ4F; (b): Bigham et al., 1994; (c): MINTEQA2; (d): Yu et al., 1999

Para la H-jarosita [(H₃O)Fe₃(SO₄)₂(OH)₆], K-jarosita [KFe₃(SO₄)₂(OH)₆] y Na-jarosita [NaFe₃(SO₄)₂(OH)₆], las reacciones de solubilidad vienen definidas por las ecuaciones IV.2.6, IV.2.7 y IV.2.8 respectivamente



La precipitación de jarosita ha sido utilizada frecuentemente en la industria del Zn para eliminar el Fe soluble en los circuitos de tratamiento (Dutrizac, 1999). Con este objetivo se han llevado a cabo muchas investigaciones, llegándose a la conclusión que las condiciones optimas de precipitación de jarosita es en medios donde el pH sea muy bajo y en presencia de bacterias tales como la *Acidithiobacillus ferrooxidans* que catalizan la oxidación de Fe²⁺ (Leblanc et al., 1996; Daoud y Karamanev, 2006; Wang et al., 2006).

A medida que aumenta el pH, las fases de hierro más frecuentes en este tipo de ambientes son schwertmannita, goethita y ferrihidrita (Jonsson et al., 2006). La figura IV.2.24 muestra la variación de los índices de saturación de estas fases minerales con el pH en las muestras estudiadas.

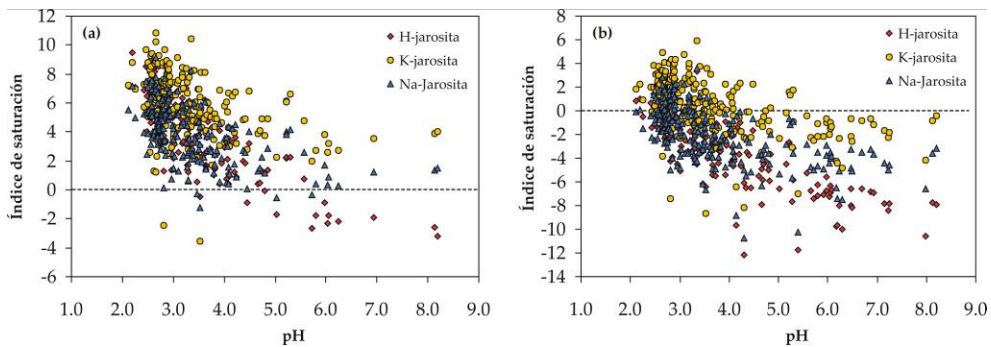
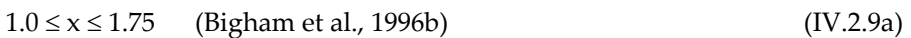
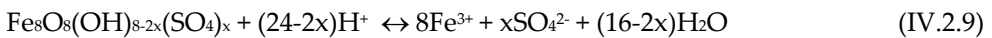


Figura IV.2.23. Índices de saturación en función del pH de las muestras estudiadas según el producto de solubilidad dado por la base de datos MINTQA2 (a) y WATEQ4F (b).

Según figura IV.2.24a, todas las muestras analizadas estarían sobresaturadas en goethita, tanto si utilizamos el producto de solubilidad de WATEQ4F como el de Bigham et al. (1994). A partir de pH>4, las muestras estarían también saturadas en ferrihidrita. La sobresaturación en schwertmannita según las dos constantes termodinámicas usadas presenta pequeñas diferencias, sobre todo para pH bajos (Figura IV.2.24b) donde habría sobresaturación de este mineral según Yu et al. (1999) mientras que según Bigham et al. (1994) esta fase sería más inestable.

La schwertmannita [Fe₈O₈(OH)_{8-2x}(SO₄)_x] es un oxihidroxisulfato de hierro metaestable de baja cristalinidad, que principalmente se forma en ambientes ácidos con valores de pH entre 3.0 y 4.5 y concentraciones de sulfatos entre 1000 y 3000 mg/L (Bigham et al., 1994). La reacción de disolución de la schwertmannita se expresa según la ecuación IV.2.9, donde la estequiometría del sulfato es variable (ecuaciones IV.2.9a y IV.2.9b).



La formación de goethita (FeOOH) es un tema de discrepancia. Mientras que algunos autores aseguran que se trata de un mineral procedente de la redisolución de la schwertmannita y posterior precipitación en goethita (Bigham et al., 1996b; Webster et al., 1998; Schroth y Parnell, 2005), otros sugieren que la goethita procede de una transformación natural de la schwertmannita con el tiempo (Acero et al., 2006). La schwertmannita está siempre en contacto con flujos activos de aguas sulfatadas (Regenspurg et al., 2004), mientras que la goethita nunca está en contacto directo con aguas sulfatadas y generalmente se encuentra a pH más altos y aguas abajo del foco contaminante (Fernández-Remolar et al., 2005).

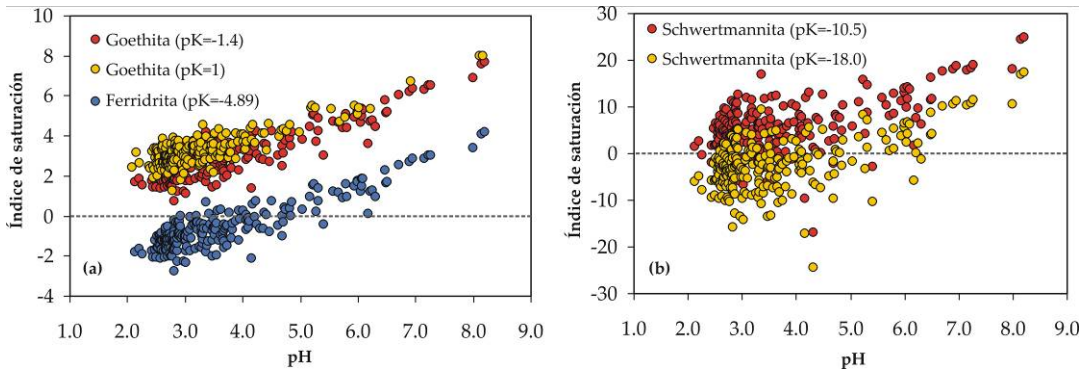


Figura IV.2.24. Índices de saturación en función del pH para la Goethita, ferrihidrita y schwertmannita

La ecuación de solubilidad de la goethita se representa según la ecuación IV.2.10:



La ferrihidrita [Fe(OH)₃ o Fe₅(OH)₈ 4H₂O] generalmente se produce bajo condiciones de neutralidad e incluso en condiciones alcalinas. La solubilidad de la ferrihidrita ha sido representada según la ecuación IV.2.11.



A partir de las reacciones de solubilidad anteriores se pueden deducir las siguientes ecuaciones de acción de masas para la solubilidad de la schwertmannita (ecuación IV.2.12), ferrihidrita (ecuación IV.2.13), goethita (ecuación IV.2.14), H-jarosita (ecuación IV.2.15), K-jarosita (ecuación IV.2.16) y Na-jarosita (ecuación IV.2.17).

$$8 \text{ pFe}^{3+} = (24 - 2x)\text{pH} - x\text{pSO}_4^{2-} + \text{pKs} \quad (\text{IV.2.12})$$

$$\text{pFe}^{3+} = 3\text{pH} + \text{pKf} \quad (\text{IV.2.13})$$

$$\text{pFe}^{3+} = 3\text{pH} + \text{pKg} \quad (\text{IV.2.14})$$

$$3p\text{Fe}^{3+} = 5p\text{H} + pK_{\text{JH}} - 2p\text{SO}_4^{2-} \quad (\text{IV.2.15})$$

$$3p\text{Fe}^{3+} = 6p\text{H} + pK_{\text{JK}} - 2p\text{SO}_4^{2-} - p\text{K}^+ \quad (\text{IV.2.16})$$

$$3p\text{Fe}^{3+} = 6p\text{H} + pK_{\text{JNa}} - 2p\text{SO}_4^{2-} - p\text{Na}^+ \quad (\text{IV.2.17})$$

Utilizando los productos de solubilidad: $\log K_{\text{JH}} = -5.39$ para la H₃O-jarosita, $\log K_{\text{JK}} = -9.21$ para la K-jarosita y $\log K_{\text{JNa}} = -5.28$ para Na-jarosita según WATEQ4F, (Ball y Nordstrom, 1991); $\log K_s = 18.0 \pm 2.5$ (Bigham et al., 1996b) y $\log K_s = 10.5 \pm 2.5$ (Yu et al., 1999) para la schwertmannita; $\log K_g = 1.4$ (Bigham et al., 1994) para la goethita; $\log K_f = 4.89$ para la ferrihidrita según WATEQ4F (Ball y Nordstrom, 1991), se ha construido la figura IV.2.25 donde se han representado la actividad de los iones Fe³⁺ (mediante el pFe³⁺) para las aguas afectadas del río Odiel, y las líneas de solubilidad de los minerales anteriormente indicados en función del pH. Las líneas de solubilidad han sido estimadas a partir del promedio de las actividades de los iones sulfato, sodio y potasio de las muestras analizadas (10^{-2.7}M de sulfatos, 10^{-4.7}M de K⁺ y 10^{-3.2}M de Na). La estequiometría del sulfato utilizada en la schwertmanita ha sido de $x=1.84$ aportada por Acero et al. (2006). Las zonas sombreadas en la figura IV.2.25a corresponden con las extensiones de los productos de solubilidad de ± 2.5 propuestas para la schwertmannita por Bigham et al. (1994) y Yu et al. (1999).

Para el rango de pH entre 2 y 4 (Figura IV.2.25a) las muestras se alinean con una pendiente similar a la que se obtiene para la estabilidad de la schwertmannita, lo que parece indicar un control del pH del agua por la precipitación de este mineral. Para valores de pH mayores de 4 algunas muestras parecen alinearse con la línea de equilibrio de la ferrihidrita, mientras otros siguen la línea de la schwertmannita (Figura IV.2.25b).

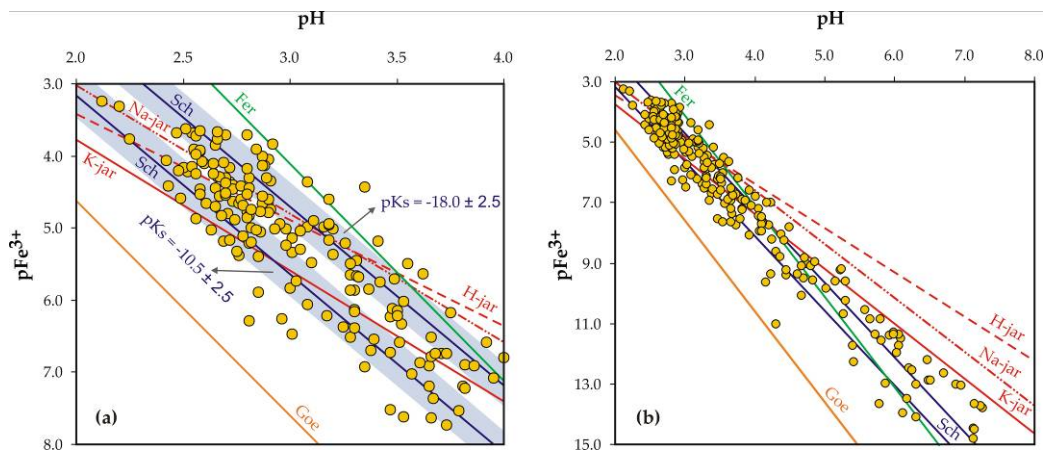


Figura IV.2.25. Relación entre el pFe³⁺ y el pH para las aguas del río Odiel. Las líneas representan las curvas de solubilidad de las diferentes fases de hierro: H-jar= H-jarosita; Na-jar= Na-jarosita; K-jar=K-jarosita; Fer=ferrihidrita, según constante de equilibrio de WATEQ4F (Ball y Nordstrom, 1991); Goe=goethita (Bigham et al., 1996b); Sch-18=schwertmannita (Bigham et al., 1996b); Sch-10.5 (Yu et al., 1999). Estequiometría de la schwertmannita $x=1.84$ dada por Acero et al. (2006), $p\text{SO}_4^{2-}=2.7$, $p\text{K}^+=4.7$, $p\text{Na}^+=3.2$.

En la figura IV.2.26 se han representado las muestras estudiadas en el campo de estabilidad del sistema Fe-S-K-O-H dado por Bigham et al. (1996b). En general, para valores de pH entre 3 y 5 las muestras se sitúan dentro del campo de estabilidad de la schwertmannita, y para $\text{pH} > 5$ la fase de Fe más estable sería la ferrihidrita.

En la figura IV.2.26, las muestras de $\text{pH} < 3$ se encuentran dentro del campo de expansión de estabilidad de la K-jarosita, siendo esta variedad la más estable termodinámicamente en estas condiciones de pH (Figura IV.2.23b). La H_3O -jarosita no es frecuente en la cuenca del Odiel, sólo ha sido observada por Velasco et al. (2005) en los lixiviados de la mina de San Miguel (Muestra S18 en figura IV.1.34), mientras que hay varios estudios donde se describe esta fase mineral en el río Tinto (Sánchez España et al., 2005; Romero et al., 2006).

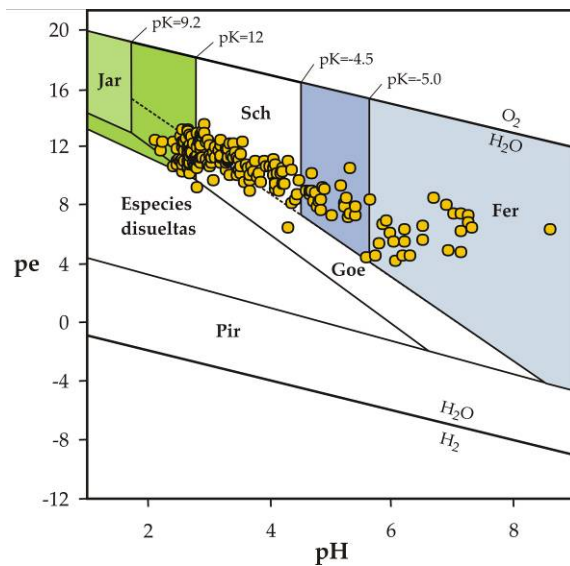


Figura IV.2.26. Relación entre el pe y pH de las muestras estudiadas y comparación con el campo de estabilidad del sistema Fe-S-K-O-H dado por Bigham et al. (1996b). (Abreviaturas: Jar=K-jarosita; Sch=schwertmannita; Fer=ferrihidrita; Goe=goethita; Pir=pirita). Las áreas de color más oscuro representan la expansión de los campos de estabilidad de la K-jarosita y ferrihidrita para productos de solubilidad menores.

Utilizando los mismos productos de solubilidad usados en las dos figuras anteriores, se han relacionado los índices de solubilidad de estos minerales de Fe con los parámetros físico-químicos, potencial redox, conductividad eléctrica y oxígeno disuelto, de las muestras estudiadas (Figura IV.2.27).

En general, la mayoría de las muestras que presentan sobresaturación en K-jarosita, H_3O -jarosita y Na-jarosita poseen $\text{Eh} > 680$ mV y $\text{pH} < 3$ (Figura IV.2.23b y IV.2.27). La conductividad eléctrica media es de 4.2 mS/cm para las muestras saturadas en K-jarosita y

de más de 6 mS/cm para las muestras saturadas en las otras dos especies de jarositas. Los índices de saturación presentan el mismo comportamiento en función de la ratio Fe(II)/Fet y de la saturación de oxígeno disuelto, de manera que las muestras con menor concentración en oxígeno disuelto y menores ratios Fe(II)/Fet presentan sobresaturación, especialmente en K-jarosita. El contenido medio de Fe total disuelto en las muestras saturadas en K-jarosita es menor (350 mg/L) que en las saturadas en H₂O-jarosita y Na-jarosita (entre 650-750 mg/L de media respectivamente).

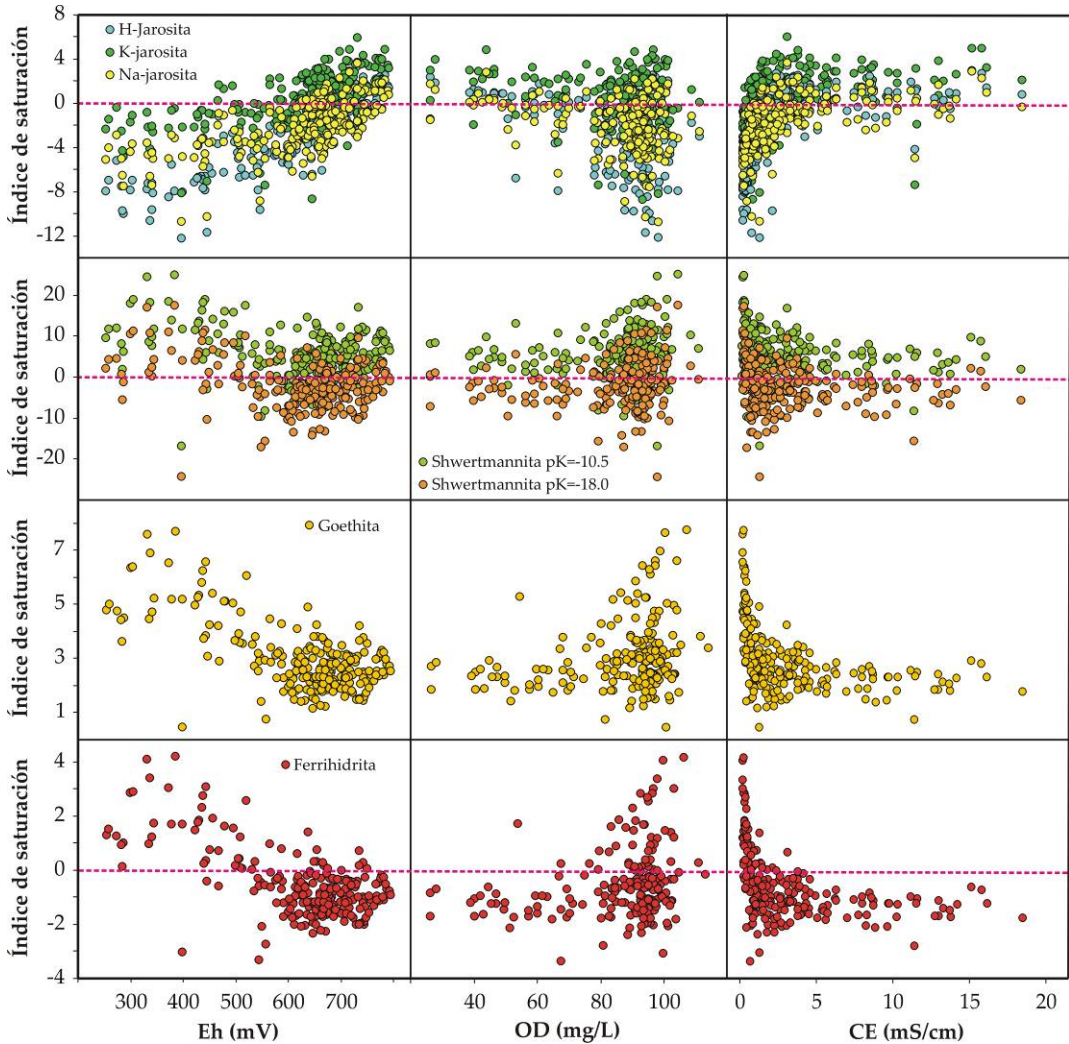


Figura IV.2.27. Índices de saturación en función del potencial rédox, oxígeno disuelto y conductividad eléctrica de algunas fases minerales de Fe en las muestras afectadas

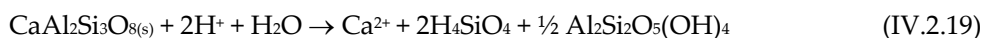
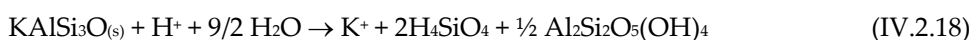
Los índices de saturación de la schwertmannita calculados a partir de la constante propuesta por Yu et al. (1999) toman valores positivos a partir de $\text{pH} > 2.5$ (Figura IV.2.24b), para cualquier valor de conductividad eléctrica y oxígeno disuelto. Los calculados a partir del producto de solubilidad propuesta por Bigham et al. (1996b) son positivos a partir de $\text{pH} > 3.5$ (Figura IV.2.24b) y conductividades eléctricas menores de 5 mS/cm. En general las muestras con contenido en oxígeno disuelto menor del 80% de saturación no están sobresaturadas en este mineral. En ambos casos, las muestras más sobresaturadas son aquellas con potenciales $\text{Eh} < 600$ mV y bajos ratios Fe(II)/Fe .

Como se observa en la figura IV.2.27, todas las muestras están sobresaturadas en goethita, aunque la sobresaturación aumenta a medida que el pH (Figura IV.2.24a), la saturación de oxígeno disuelto aumentan, y el potencial redox y la conductividad eléctrica disminuyen.

Por último, las muestras sobresaturadas en ferrihidrita poseen valores de $\text{pH} > 4.5$ (figura IV.2.24a) y conductividades eléctricas menores de 1 mS/cm. Sólo las muestras con $\text{Eh} < 600$ mV y contenidos en oxígeno disuelto mayores de 80% están sobresaturadas en ferrihidrita.

Minerales de aluminio

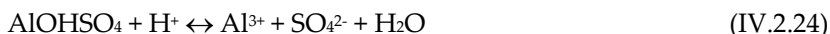
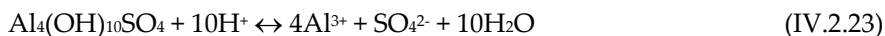
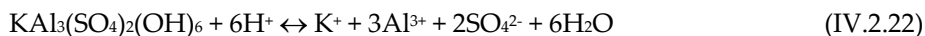
Como se ha señalado anteriormente, además de los precipitados de Fe existen otras fases minerales que intervienen en la hidroquímica de las aguas afectadas por drenaje ácido de minas. El aluminio disuelto en estas aguas procede fundamentalmente de la hidrólisis en medio ácido de los aluminosilicatos, formando caolinita y consumiendo acidez (ecuaciones IV.2.18, 19 y 20). La caolinita a su vez se disuelve en medio ácido según la ecuación (IV.2.21).



Las fases minerales de Al más frecuentes en ambientes ácidos son la alunita $[\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$, basaluminita $[\text{Al}_4(\text{OH})_{10}\text{SO}_4]$ y jurbanita $[\text{AlOHSO}_4]$ como hidroxisulfatos, y el hidróxido de aluminio amorfo y la gibsita como hidróxidos $[\text{Al}(\text{OH})_3]$.

En la figura IV.2.28 se ha representado los índices de saturación de estas especies frente al pH de las muestras analizadas. Se observa que a pH ácidos entre 2 – 4 la jurbanita se encuentra próxima al equilibrio, y a $\text{pH} > 5$ el hidróxido de Al amorfo. Para pH entre 3 - 7 la fase con mayor índice de saturación es la alunita. Estos resultados coinciden con las investigaciones realizadas por Nordstrom (1982) en cuatro diferentes medios afectados por aguas sulfatadas ácidas, donde la jurbanita es estable en un amplio rango de pH ácidos (entre 0 – 4) para altas concentraciones de sulfatos, mientras que a altos pH la gibsita es la fase más estable.

Las reacciones de solubilidad de estas fases minerales se recogen en las ecuaciones IV.2.22 para la alunita, IV.2.23 para la basaluminita, IV.2.24 para jurbanita y IV.2.25 para la gibsita e hidróxido de aluminio amorfo.



En la figura IV.2.29 se ha representado la solubilidad de estas fases minerales en función del pH. Las constantes de equilibrio usadas son las tabuladas en la base de datos WATEQ4F (Ball y Nordstrom, 1991). En esta figura también se ha representado la actividad del ión Al^{3+} (como pAl^{3+}) en función del pH para las muestras analizadas.

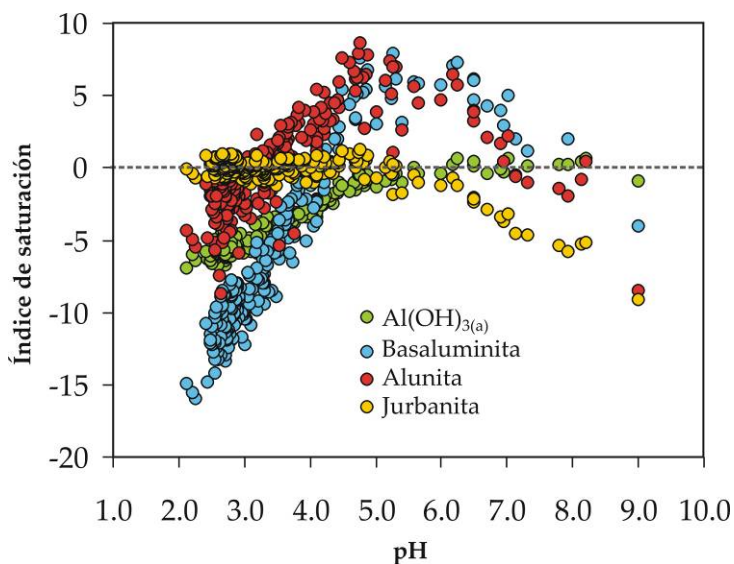


Figura IV.2.28. Índices de saturación en función del pH de las principales fases minerales de Al en las muestras estudiadas.

Las líneas de equilibrio representadas corresponden con las siguientes ecuaciones de acción de masas:

$$\text{pAl}^{3+} = 2\text{pH} - 1/3 \text{pK}^+ - 2/3 \text{pSO}_4^{2-} + 1/3 \text{pKa} \quad (\text{IV.2.26})$$

$$\text{pAl}^{3+} = 10/4\text{pH} - 1/4 \text{pSO}_4^{2-} + 1/4 \text{pKb} \quad (\text{IV.2.27})$$

$$\text{pAl}^{3+} = \text{pH} - \text{pSO}_4^{2-} + \text{pKj} \quad (\text{IV.2.28})$$

$$pAl^{3+} = 3pH + pK_{g,h} \quad (IV.2.29)$$

Los resultados que se muestran en la figura IV.2.29 indican que la solubilidad del Al a $pH < 5$ parece estar controlada por la jurbanita ($Al(OH)SO_4$). Para $pH > 5$ y menores concentraciones de Al, es el hidróxido de Al amorfo el mineral que parece controlar la solubilidad de este catión.

En la figura IV.2.30 se han representado las muestras analizadas en el diagrama de solubilidad para algunas fases de aluminio realizado por Breemen (1973). Según la figura, a bajos valores de pH y altas concentraciones de sulfatos, las muestras se ajustan mejor a la línea de saturación de la jurbanita, pero a medida que aumenta el pH y disminuye la actividad de los iones sulfatos, las muestras tienen una tendencia parecida a la línea de saturación de la basaluminita.

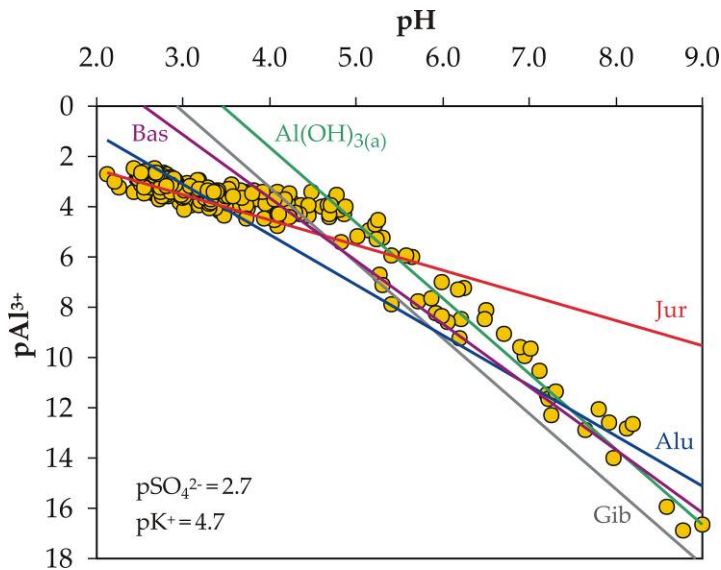


Figura IV.2.29. Relación entre el pAl^{3+} y el pH en las muestras analizadas en la cuenca del Odiel. Las líneas representan las curvas de solubilidad para: (Jur) jurbanita $\log K_j = 3.23$; (Bas) basaluminita $\log K_b = 22.7$; (Alu) alunita $\log K_a = -1.4$; (Gib) gibbsite $\log K_g = 8.11$; $(Al(OH)_{3(a)})$ hidróxido de aluminio amorfo $\log K_h = 10.8$. Constantes de equilibrio dados por la base de datos WATEQ4F (Ball y Nordstrom, 1991).

La basaluminita muestra un patrón de solubilidad comparable con la gibbsite, pero ésta es una fase metaestable para cualquier valor de pH y de sulfatos. No obstante, la basaluminita es la fase que más fácilmente puede precipitar, pudiendo persistir por largos periodos de tiempo a bajas temperaturas (Nordstrom, 1982). Los puntos que parecen alinearse en la figura IV.2.29 con la línea de solubilidad de la basaluminita pertenecen a muestras que han sido tomadas en los meses de invierno, coincidiendo con los períodos de mayores precipitaciones, o lo que es lo mismo, mayores procesos de dilución, y menor contenido en

aluminio disuelto. Este hecho se explicará más detalladamente en el apartado 3.3 de este mismo capítulo donde se tratan las variaciones estacionales.

Según la estequiometría de las reacciones de solubilidad, la jurbanita presenta una dependencia menor del pH y mayor de la actividad de los iones sulfatos que la basaluminita y alunita. No obstante, a pesar de la aparente estabilidad termodinámica de la jurbanita, no parece que ésta controle la solubilidad del aluminio en los medios afectados por AMD (Nordstrom y Alpers, 1999). Los minerales que parecen controlar la solubilidad del aluminio en las aguas afectadas de la cuenca del Odiel son la basaluminita y la alunita (Cánovas et al., 2007).

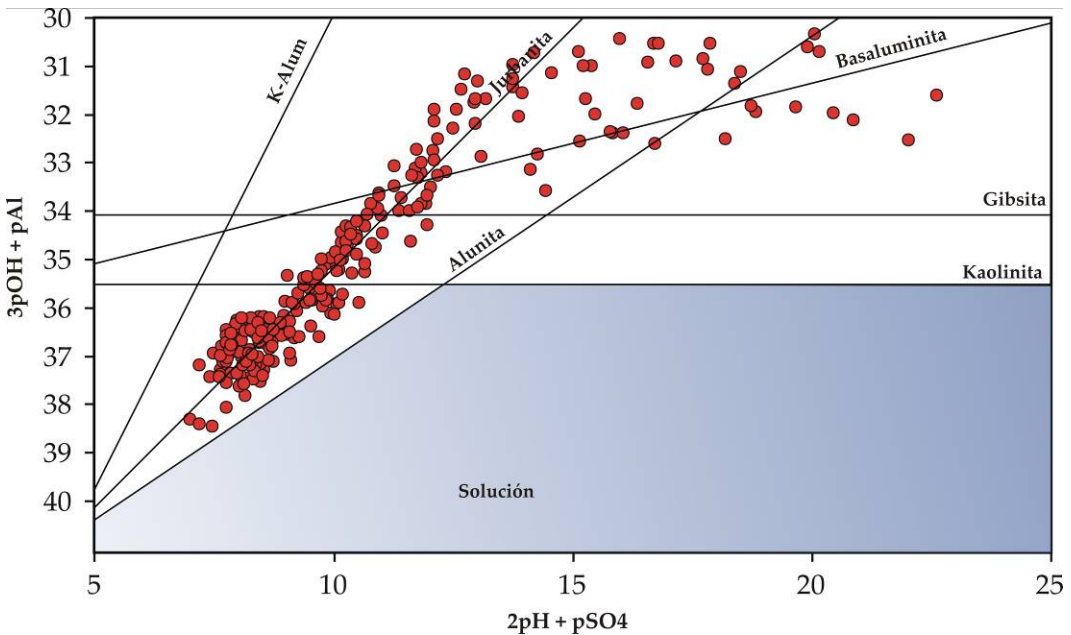


Figura IV.2.30. Diagrama de solubilidad para la basaluminita, alunita potásica, gibsita, alunita y kaolinita, modificado de Breemen (1973). Los puntos representados corresponden a las muestras estudiadas de la cuenca del Odiel.

Es evidente que la estabilidad de estos minerales depende de la actividad de los iones sulfatos. Las muestras estudiadas en el río Odiel afectadas por AMD poseen una actividad en estos iones que varía en el rango de 10^{-5} a 10^{-2} molar. Se han representado las muestras estudiadas en los campos de estabilidad del sistema $Al_2O_3-SO_3-H_2O$ propuesto por Nordstrom (1982) (Figura IV.2.31). La basaluminita ha sido excluida por ser una fase metaestable en cualquier rango de pH y sulfatos, no obstante su campo de estabilidad estaría situado entre los campos de la alunita y gibsita (Nordstrom, 1982). Para actividades de sulfatos menores de 10^{-4} M la gibsita es la fase más estable, mientras que para actividades

mayores de 10^{-4} M de sulfatos, la jurbanita sería la fase más estable a pH menores de 3.5 mientras que la alunita lo sería a pH entre 3.5 y 4.5.

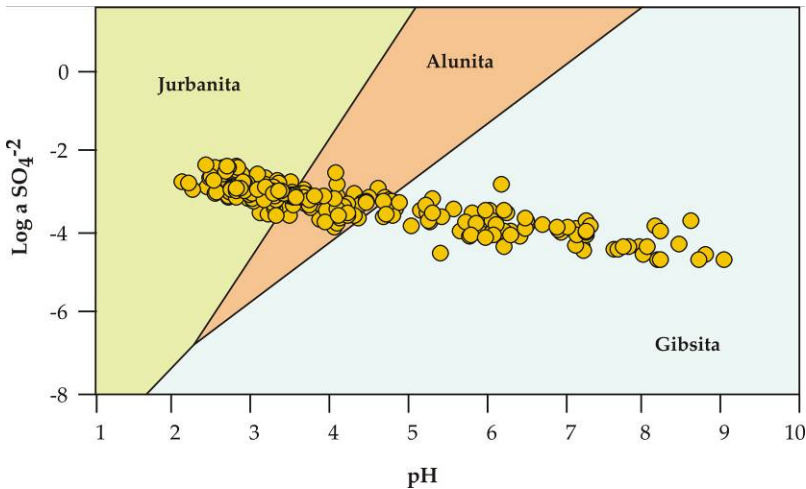


Figura IV.2.31. Relación de la actividad del ión sulfato con el pH de las muestras estudiadas y comparación con el diagrama del campo de estabilidad del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{-H}_2\text{O}$ a 25°C , modificado de Nordstrom (1982). Basaluminita no entra dentro por ser una fase metaestable para cualquier valor de pH y pSO_4 .

Sales solubles evaporíticas

En los medios afectados por AMD, la alta actividad de los iones sulfato produce la sobresaturación de muchos minerales sulfatados, de manera que pueden precipitar una gran cantidad de sales divalentes, trivalentes o una mezcla de metales di y trivalentes con diferentes grados de hidratación. Algunos ejemplos de sales divalentes son las del tipo $\text{M}^{2+}\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, donde $\text{M} = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Fe}, \text{Ca}, \text{Cu}, \text{Co}, \text{Mn}$, etc., y otras de metales divalente y trivalentes, del tipo $\text{AB}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ donde $\text{A} = \text{Fe}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ y $\text{B} = \text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$, etc. (Hammarstrom et al., 2005).

Ejemplos de estos minerales son la melanterita ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), copiapita ($\text{Fe(II),Fe(III)Fe}_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$), etc. En la figura IV.2.32 se han representado los índices de saturación de alguno de estos minerales en las muestras analizadas. Todos ellos se encuentran subsaturados en el rango de pH estudiado ya que este tipo de sales sulfatadas, muy solubles, solamente precipitan en zonas donde se forman charcos, donde no circula el agua o lo hace muy lentamente y que se ven sometidas a fuertes procesos de evaporación, por lo general en el estiaje. Con la llegada de las primeras precipitaciones del otoño se disuelven rápidamente, liberando acidez y los metales tóxicos, tal y como se verá en el apartado 3 de resultados. Un ejemplo de estas sales se muestran en la figura IV.2.33, las cuales fueron observadas en las inmediaciones de la mina Concepción.

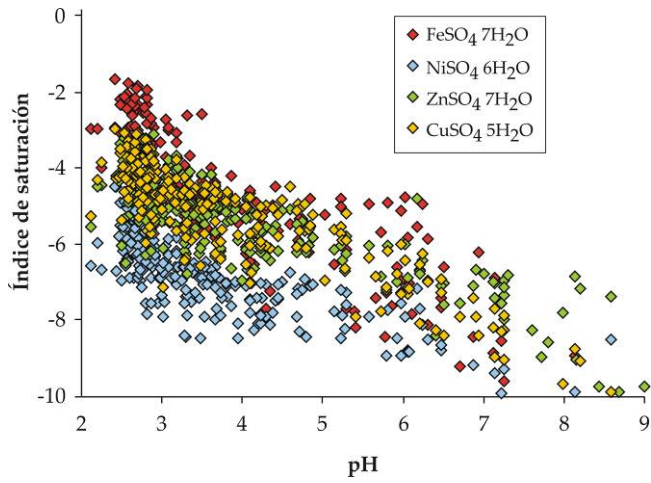


Figura IV.2.32. Índices de saturación de algunas sales solubles en función del pH

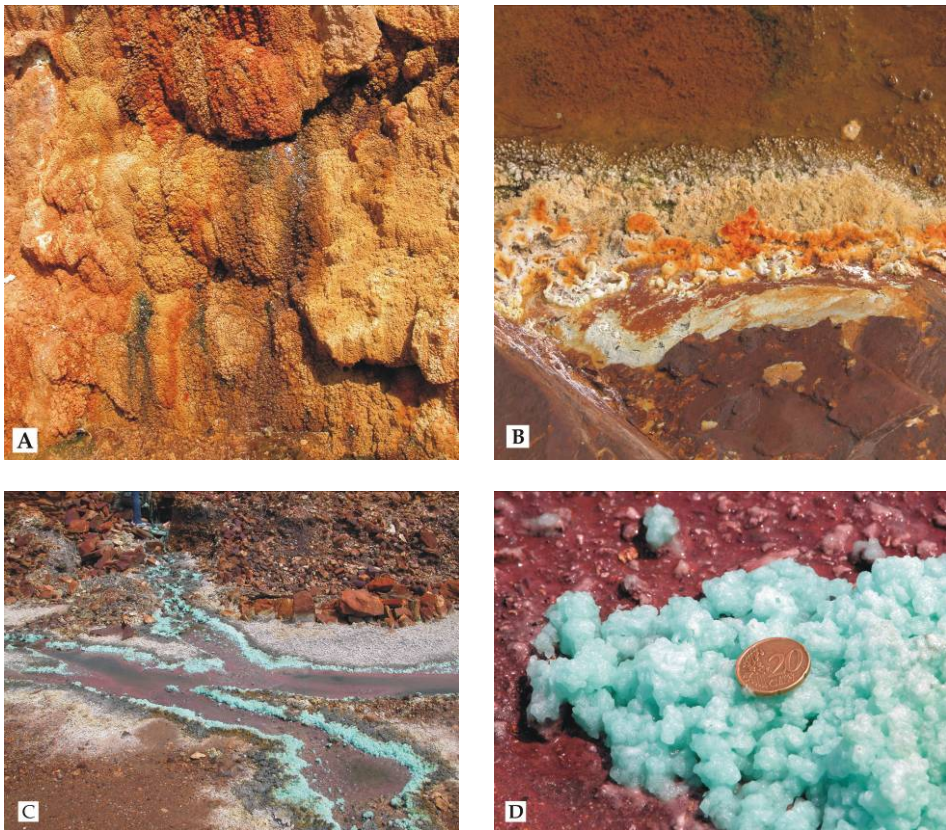


Figura IV.2.33. a) Talud de sales sulfatadas (ancho de foto 30 cm); b, c) Sales precipitadas en la rivera de arroyos; d: detalle de sales sulfatadas.

Influencia de las estructuras estromatolíticas en la composición del agua

Como anteriormente se ha comentado, el aluminio disuelto en las aguas afectadas por drenaje ácido de minas procede fundamentalmente de la hidrólisis ácida de los aluminosilicatos. La correlación entre Al y sílice no es demasiado alta ($R=0.73$, tabla IV.2.6). Esto es debido a que la relación entre ambos elementos en las muestras estudiadas presenta dos agrupaciones (Figura IV.2.34). Las muestras con alta concentración de Al y ratio Al/Si menor (color naranja) pertenecen a arroyos donde se han observado estructuras estromatolíticas (Figura IV.2.35).

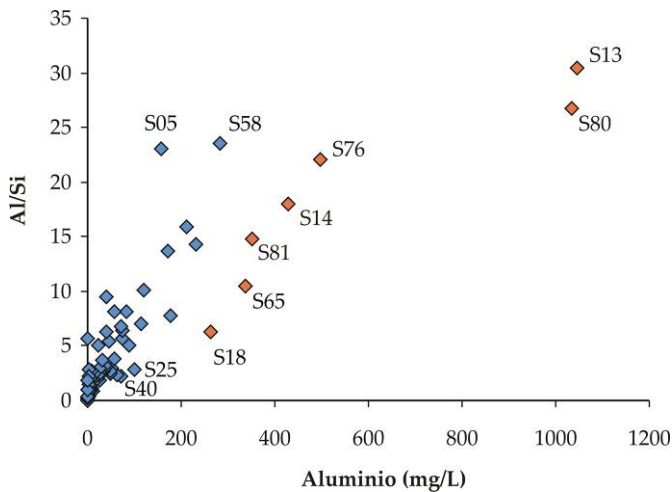


Figura IV.2.34. Relación molar entre Al y Si en las muestras analizadas de la cuenca del Odiel (n=91). (Ver figura III.1.2 para localización)

Estudios sobre un protozoo acidófilo fotosintético, la *Euglena Mutabilis* (Figura IV.2.36), revelan que su actividad biológica contribuye a la formación de estromatolitos ricos en Fe en los sistemas afectados por drenaje ácido de minas (Brake et al., 2001a, 2001b, 2002, 2004). La influencia de esta alga fotosintética y otras como la *Klebsormidium sp* (Figura IV.2.37) juegan un papel importante en los procesos de atenuación natural (Lawrence et al., 1998; Elbaz-Poulichet et al., 2000; Casiot et al., 2004), primero como generadores de oxígeno, interviniendo en la oxidación del Fe^{2+} , pero también interfiriendo en la movilidad de las partículas coloidales que se quedan retenidas en su estructura.

La existencia de este tipo de organismos en ambientes de drenaje ácido está muy documentada (Fritz y Carlson, 1982; Nordstrom y Southam, 1997; Denicola, 2000; Nordstrom, 2000; Verb y Vis, 2001; Brake et al., 2004). Estos organismos producen unas formaciones laminares (Figuras IV.2.38/39) que se forman debido a los cambios de pH causados por eventos de precipitaciones y oxigenación biológica del agua (Brake et al., 2002).

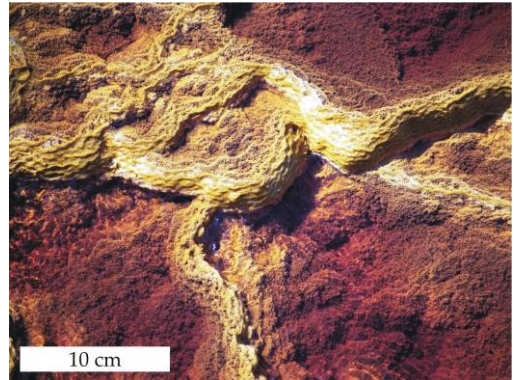
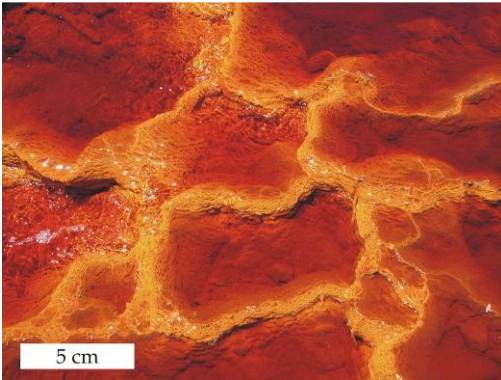


Figura IV.2.35. Estructuras estromatolíticas en el arroyo de Aguas Agrias (S76, figura 4.3).



Figura IV.2.36 Colonia de *Euglena mutabilis* encontradas en la mina Tinto Sta. Rosa.



Figura IV.2.37. Proliferación de *Klebsormidium sp.* en la rivera de la Pelada.



Figura IV.2.38. Terrazas de estromatolitos en el arroyo de Aguas Agrias (S76, figura 4.3).



Figura IV.2.39. Terrazas de estromatolitos en el arroyo Agrio (punto S13).

La actividad fotosintética de estos organismos es muy alta, de forma que la concentración de oxígeno disuelto encontrado en aguas donde existen estos organismos eucariotas es muy elevada. Las muestras con mayor contenido en silicio y mayor ratio Si/Al pertenecen a lixiviados mineros en donde no se ha observado la presencia de estas estructuras o bien, como es el caso de los puntos S25 (Cueva de la Mora) y S40 (Mina Tinto Santa Rosa), las muestras fueron tomadas aguas arriba de dichas estructuras.

Obviando otros posibles factores, la disminución en los ratios Si/Al en las muestras con alta actividad biológica puede deberse a la fijación de la sílice que realizan estos organismos, como las diatomeas observadas en el punto S76 (Figura IV.2.40) en las que un cuerpo de sílice se encuentra recubierto por schwertmannita (Figura IV.2.41).

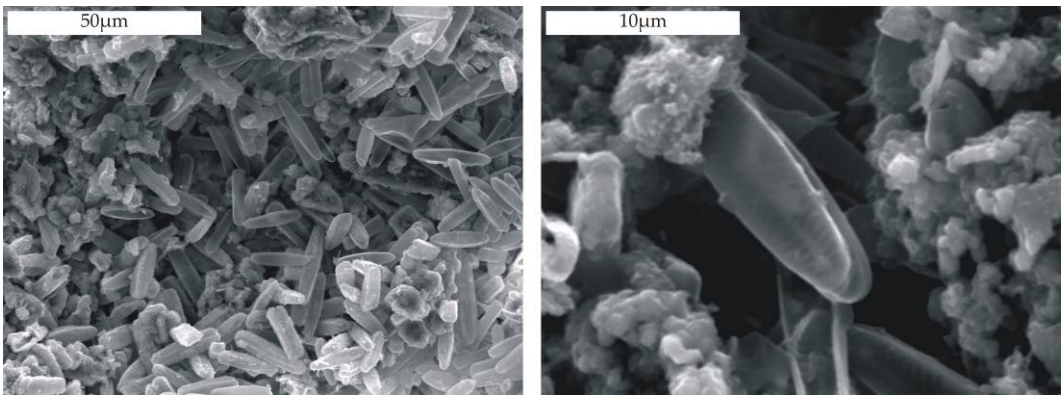


Figura IV.2.40. Algas unicelulares (diatomeas) encontradas en los sedimentos del arroyo de Aguas Agrias (S76).

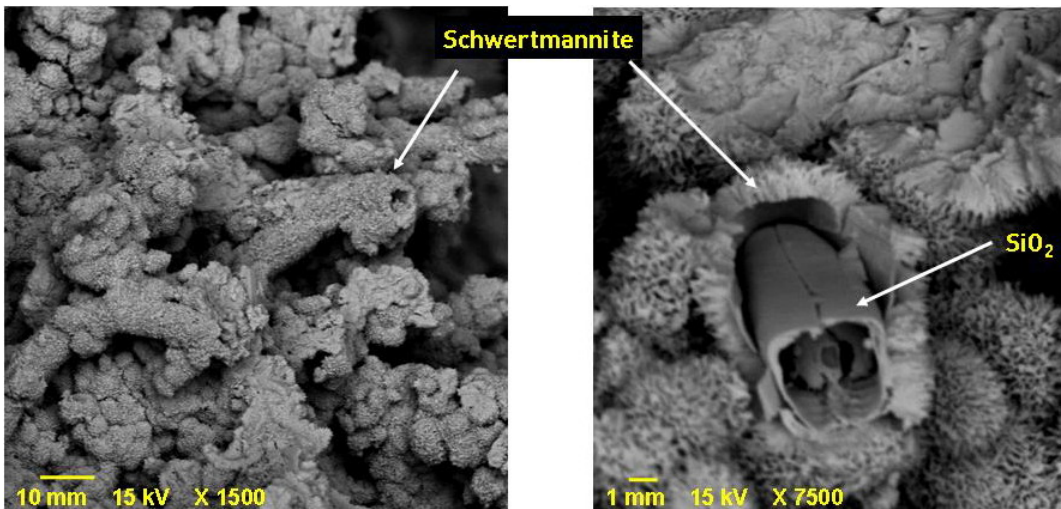


Figura IV.2.41. Cuerpo de sílice cubierto por schwertmannite en las formaciones estromatolíticas encontradas en el arroyo de Aguas Agrias (punto S76).

2.3. CONCLUSIONES

Según la evaluación realizada en este segundo apartado de resultados se pueden establecer las siguientes conclusiones:

- Las aguas no afectados por AMD de la cuenca del Odiel son fundamentalmente de tres tipos en función de su localización en la cuenca:
 - Los arroyos situados en la parte más septentrional de la cuenca y pertenecientes al encuadre de Ossa-Morena, poseen fundamentalmente aguas bicarbonatadas mixtas. En general estas aguas poseen un pH superior a 7.5, concentraciones de bicarbonatos en torno a 200 mg/L y bajos contenidos en sulfatos.
 - Los arroyos situados en la parte media y baja de la cuenca, pertenecientes al encuadre de la zona Sudportuguesa, se caracterizan por poseer aguas más sulfatadas y magnésicas, con concentraciones en sulfatos, en general, superior a 30 mg/L y pH inferior a 7.5.
 - Los arroyos pertenecientes a la zona sur-occidental de la cuenca poseen aguas mucho más cloruradas, más magnésicas y más sódicas que el resto debido fundamentalmente a la influencia de aerosoles marinos procedentes del Atlántico.
- Los arroyos afectados por drenajes ácidos de mina muestran una gran variabilidad en cuanto a la composición y propiedades físico-químicas se refiere, observándose valores de pH comprendidos entre 2 y 8.6, conductividades eléctricas entre 0.2 y 18 mS/cm, y concentraciones máximas de 36 g/L de sulfatos, 4 g/L de Fe, 3 g/L de Mg, 2 g/L de Al, etc.
- Según el análisis multivariante realizado en los arroyos afectados, casi todos los elementos presentan una elevada correlación positiva entre si, evidenciando el origen común de todos ellos: unos originados por la disolución de los sulfuros y otros por la hidrólisis ácida de los minerales que componen las rocas encajantes. La mayoría de los parámetros analizados muestran una fuerte relación potencial ($Y=aX^b$; $b>1$) con la conductividad eléctrica, siendo la correlación muy alta para Al, Cd, Mg, Mn y sulfatos ($R^2 > 0.9$) y algo menor para Co, Cu, Mo, Ni, Se y Sn ($R^2 > 0.8$).
- La mayor parte de las especies metálicas disueltas en los arroyos afectados se encuentran como especies iónicas libres, excepto el Al y otros metales y metaloides como Cr, As etc., que a $pH>5$ se encuentran fundamentalmente como oxianiones y especies hidroxiladas disueltas. En segundo lugar, las especies disueltas más abundantes son las sulfatadas.
- Las aguas afectadas por AMD se pueden diferenciar cuatro tipos principales:

- Muy ácidas y contenido metálico extremo: con potenciales rédox entre 650-750 mV, porcentaje de saturación de oxígeno disuelto menor del 60%, conductividad eléctrica superior a 4 mS/cm, pH menor de 3 y ratios Fe(II)/Fe superior a 0.7. Este tipo de aguas corresponden a lixiviados cercanos a las instalaciones mineras, que no han sufrido procesos importantes de dilución ni precipitación de oxihidróxidos. Su composición, por tanto, es próxima a la que resulta de la oxidación de los sulfuros. Las muestras suelen estar sobresaturadas en jarositas.
 - Muy ácidas y contenido metálico medio: con potencial rédox mayor de 750 mV, saturación en oxígeno disuelto superior al 80%, conductividad eléctrica inferior a 5 mS/cm y pH menor de 3. En general la relación Fe(II)/Fe es muy baja. Este tipo se genera como consecuencia de la circulación en los cauces de los lixiviados del grupo anterior, sin mediar dilución. Debido a la aireación, la concentración de oxígeno disuelto aumenta, pasando el hierro ferroso a férrico y produciéndose la precipitación de oxihidróxidos de Fe. Se tienen condiciones muy ácidas, pues la precipitación de Fe produce acidez y, debido a la mayor concentración de Fe³⁺, el potencial redox se incrementa. La concentración de Al, Zn y otros elementos aumenta en relación a la del Fe. La mayoría de ese tipo de muestras están saturadas en schwertmannita y jarositas. La concentración de elementos que tienen una fuerte afinidad de adsorberse y/o coprecipitar con estos oxihidroxisulfatos, como As, Pb y Cu, es mucho menor que en las muestras anteriores.
 - Ácidas y contenido metálico medio: con potencial rédox entre 650-750 mV, saturación de oxígeno disuelto mayor del 60% y pH menores de 4. La conductividad eléctrica en estas aguas varía en función del pH y las ratios Fe(II)/Fe disminuyen en función del contenido en oxígeno disuelto. Corresponden a lixiviados que han sufrido un proceso de dilución aumentando por tanto el pH y disminuyendo la conductividad eléctrica. La concentración de Fe sigue descendiendo en relación al resto de metales mayoritarios. Suelen estar sobresaturadas en schwertmannita.
 - Circumneutrales y contenido metálico bajo: con potencial rédox menor de 650 mV, saturación en oxígeno disuelto superior al 80%, conductividad eléctrica inferior a 2 mS/cm, pH superior a 3.5 y ratios Fe(II)/Fe altos. Corresponden a arroyos en los que los lixiviados ácidos han sufrido una fuerte dilución. Prácticamente todo el Fe ha precipitado y solamente es estable en solución en forma de Fe²⁺. Estas aguas se encuentran fundamentalmente sobresaturadas en ferrihidrita y minerales de aluminio como basaluminita, alunita e hidróxidos de aluminio amorfo.
- La formación de estructuras estromatolíticas por organismos acidófilos hace que la relación Al/Si del agua aumente, debido a la fijación de sílice que realizan estos microorganismos.

3. VARIACIONES ESTACIONALES DE LA CONTAMINACIÓN EN LA CUENCA DEL RÍO ODIEL

Entre noviembre de 2003 y agosto de 2004, se llevaron a cabo siete muestreos en diferentes puntos seleccionados de la cuenca del río Odiel para analizar las variaciones estacionales de la calidad del agua. La ubicación de dichos puntos puede observarse en la figura III.1.2 y tabla III.1.1. La fecha de los muestreos se encuentra detallada en la tabla III.1.2 (apartado 1 del capítulo de metodología).

En la figura IV.3.1a se representa el caudal medio diario del río Odiel en la estación de aforo ubicada en el puente del río Odiel a la altura de la localidad de Gibraleón (punto S91 en figura III.1.2) durante el periodo de estudio. En dicha figura se han señalado las fechas de los muestreos realizados. Para los días 22, 27, 28 y 29 de febrero de 2004 no existen datos de caudal, no obstante el día 24 de febrero se observó una importante crecida del río en pocas horas. Además, en la figura IV.3.1b se han representado las precipitaciones y temperaturas medias diurnas registradas en una estación meteorológica en la localidad de El Campillo, ubicada dentro de la cuenca del río Odiel.

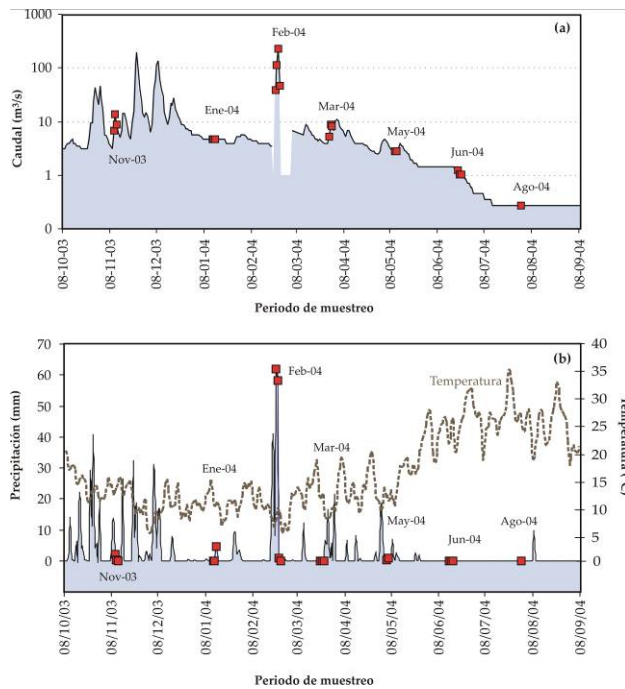


Figura IV.3.1. (a) Caudal del río Odiel registrado en la estación de aforo de Gibraleón y (b) precipitaciones y temperaturas medias diurnas registradas en la estación meteorológica de El Campillo (b) en el periodo de estudio

El caudal medio en Gibraleón en el periodo de estudio es de 8.8 m³/s, registrándose máximos de 230 m³/s en febrero (coincidiendo con los días de muestreo) y un mínimo de 0.3 m³/s en el mes de agosto. La estación de El Campillo muestra una precipitación acumulada en el periodo de estudio de 756 mm, con un máximo en febrero de 61.8 mm. La temperatura media fue de 16.6 °C, registrándose temperaturas máximas de hasta 42.3 °C en julio y mínimas de 0.9 °C en febrero de 2004.

3.1. VARIACIONES ESTACIONALES EN LOS ARROYOS NO AFECTADOS

Para el estudio de las variaciones estacionales en los arroyos no afectados por drenajes ácidos de mina se tomaron muestras de arroyos naturales en dos de los muestreos realizados: en noviembre de 2003 y en marzo de 2004. Las propiedades físico-químicas y composición del agua de los arroyos se encuentran recogidas en la tabla IV.3.1. La concentración de los metales tóxicos mayoritarios siempre fue muy baja o por debajo del límite de detección, por lo que no se muestra en la tabla.

Tabla IV.3.1. Estadísticos medios de los muestreos sistemáticos de las muestras no afectadas

	Noviembre 2003					Marzo 2004				
	n	Med	Max	Min	DE	n	Med	Max	Min	DE
pH	9	6.73	8.13	5.79	0.88	7	7.26	8.77	5.77	1.18
Eh (mV)	9	412	478	331	52.1	7	398	480	351	49.6
CE (μS/cm)	9	300	419	171	93.7	7	295	553	181	124
OD (mg/L)	9	8.51	9.84	5.22	1.45	7	9.84	12.9	6.65	2.02
Ca (mg/L)	9	15.3	31.8	3.28	9.38	7	15.5	23.1	6.81	5.22
K (mg/L)	9	1.42	4.38	0.20	1.23	7	1.14	2.36	0.40	0.64
Mg (mg/L)	9	12.1	20.7	2.46	6.15	7	9.31	15.4	3.75	3.76
Na (mg/L)	9	16.8	35.5	3.50	11.0	7	18.3	34.6	6.87	9.94
P (μg/L)	9	0.27	0.35	0.24	0.04	7	2.61	<l.d.	0.24	1.04
Si (mg/L)	9	1.54	4.87	0.42	1.47	7	4.03	8.40	0.55	2.75
HCO ₃ (mg/L)	9	81.7	128	43.9	26.4	7	97.5	126	67.0	18.6
F (mg/L)	9	<l.d.	<l.d.	<l.d.		7	0.11	0.15	<l.d.	0.02
Cl (mg/L)	9	32.5	64.5	11.4	18.7	7	23.4	54.7	11.3	15.3
NO ₂ (mg/L)	9	0.13	0.34	<l.d.	0.08	7	0.15	0.42	<l.d.	0.12
NO ₃ (mg/L)	9	3.81	6.96	1.60	1.88	7	0.94	4.27	<l.d.	1.48
SO ₄ (mg/L)	9	41.1	64.9	11.0	19.2	7	29.6	70.5	8.73	21.7

n: número de datos; Med: media; Max: máximo; Min: mínimo; DE: desviación estándar; CE: conductividad eléctrica; OD: oxígeno disuelto; <l.d.: por debajo del límite de detección

Los dos muestreos son muy parecidos debido a las precipitaciones ocurridas en marzo. Los valores medios y máximos de pH son ligeramente superiores en marzo, coincidiendo con un aumento en el contenido en bicarbonatos y una disminución de sulfatos y cloruros. La concentración máxima de nitratos (7 mg/L) en el mes de noviembre corresponde al arroyo Monte La Osa a su paso por la localidad de Villanueva de las Cruces (S73), posiblemente

relacionado con la depuradora de aguas residuales urbanas que se ubica aguas arriba del punto de muestreo.

En la figura IV.3.2 se representa la composición de las aguas de estos arroyos mediante un diagrama Piper. Como se puede observar, las aguas en el mes de marzo son más bicarbonatadas y menos magnésicas, mientras que en el mes de noviembre aumentan cloruros, sulfatos y magnesio. Las mayores concentraciones de sulfatos y magnesio de noviembre pueden deberse a que aún no se han lavado totalmente los productos de oxidación de los escasos depósitos de sulfuros que existen en la cuenca de estos arroyos.

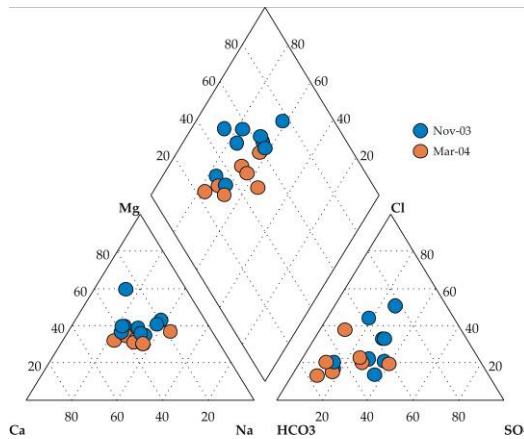


Figura IV.3.2. Diagrama Piper de las muestras no afectadas en la cuenca del Odiel

3.2. VARIACIONES ESTACIONALES EN LOS ARROYOS AFECTADOS

Como se refleja en la tabla III.1.2 del capítulo de metodología, el número de muestras tomadas en cada uno de los siete muestreos fue disminuyendo a medida que los arroyos se secaban en el estiaje. Así, de los 37 arroyos afectados por AMD seleccionados, solamente 16 pudieron ser muestreados en agosto de 2004.

En la tabla IV.3.2 se pueden observar los estadísticos de las variables determinadas para cada uno de los siete muestreos. Los parámetros físico-químicos para cada muestreo se han representado mediante diagramas de cajas (Figura IV.3.3).

En estos diagramas la caja central indica el rango en el que se concentra el 50% de los datos. Sus extremos representan el primer y tercer cuartil de la distribución, y la línea central en la caja es la mediana. Los “bigotes” que salen de la caja representan los valores de la colección de datos que se encuentran dentro del rango entre 1.5 y 3 veces la longitud de la caja. Las observaciones que caen fuera de este rango son los valores extremos o “outliers”.

Tabla IV.3.2. Estadísticos medios de los muestreos sistemáticos de las muestras afectadas

	nov-03			ene-04			feb-04			mar-04			may-04			jun-04			ago-04																
	n	Med	Max	Min	DE	n	Med	Max	Min	DE	n	Med	Max	Min	DE	n	Med	Max	Min	DE	n	Med	Max	Min	DE										
pH	36	393	725	254	1.35	36	372	690	250	1.11	37	425	859	249	1.30	37	397	714	238	1.30	37	363	701	256	1.22	22	3107	725	212	1.14	16	312	730	247	1.18
Eh (mV)	36	604	769	286	1.30	33	629	781	211	1.24	37	576	714	282	1.19	37	612	813	259	1.25	37	617	776	274	1.32	22	504	748	417	82.3	16	699	795	395	1.04
CE (mS/cm)	36	2.30	13.7	0.21	3.20	36	2.65	13.3	0.24	3.04	37	1.53	8.23	0.14	1.88	37	2.24	11.4	0.20	3.15	22	3.87	13.0	0.20	3.15	22	5.04	18.5	0.20	4.99	16	6.14	15.8	0.21	5.14
OD (mg/L)	36	8.19	10.2	2.51	1.68	28	8.52	10.6	2.76	1.96	37	8.86	11.0	4.35	1.51	36	8.07	9.71	2.47	1.76	22	6.43	8.65	3.20	1.54	16	7.52	9.95	3.52	2.03					
Q (L/s)	23	511	5020	<1.d.	1170	23	311	3861	2.00	833	20	1050	15000	30.0	3461	23	564	3640	2.20	1054	21	209	1839	0.60	455	15	23.1	120	<1.d.	36.2					
Al (mg/L)	36	91.4	1139	<1.d.	240	36	118	952	<1.d.	218	37	44.9	524	<1.d.	112	37	96.3	827	<1.d.	190	37	152	2362	0.88	287	22	286	2045	<1.d.	488	16	388	1614	0.30	473
As (ug/L)	36	191	2549	<1.d.	595	36	727	531	<1.d.	106	37	3.54	13.8	<1.d.	2.29	37	179	3007	<1.d.	597	37	145	2312	<1.d.	513	22	224	3817	<1.d.	808	16	152	720	<1.d.	189
Be (ug/L)	36	7.01	54.7	<1.d.	11.6	36	79.2	325	2.70	92.1	37	42.2	376	1.33	74.7	37	57.2	37.4	<1.d.	12.0	37	8.76	54.8	<1.d.	12.0	22	16.7	103	<1.d.	24.7	16	32.0	101	<1.d.	30.5
Ca (mg/L)	36	62.4	373	2.70	88.7	36	79.2	325	2.70	92.1	37	83.6	1123	2.99	185	37	96.9	346	10.9	87.4	22	224	346	10.9	87.4	22	187	569	11.3	160	16	218	454	14.4	148
Cd (ug/L)	36	149	1446	17.5	331	36	135	1277	<1.d.	270	37	48.1	563	<1.d.	118	37	92.9	856	<1.d.	186	37	155	1371	<1.d.	295	22	336	2249	<1.d.	512	16	447	1605	<1.d.	512
Co (ug/L)	36	955	15761	17.7	2783	36	1116	11733	<1.d.	2460	37	371	6091	<1.d.	1064	37	784	9207	<1.d.	1817	37	1260	14478	<1.d.	2705	22	3038	30869	<1.d.	6726	16	2758	12459	<1.d.	3452
Cr (ug/L)	36	29.4	477	<1.d.	81.9	36	36.8	417	<1.d.	82.4	37	18.5	420	<1.d.	71.6	37	20.3	900	<1.d.	52.7	37	34.3	446	<1.d.	78.8	22	82.6	926	<1.d.	194	16	57.8	240	<1.d.	65.0
Cu (mg/L)	36	14.5	1928	0.20	36.6	36	17.2	151	<1.d.	32.8	37	6.81	76.5	<1.d.	15.9	37	11.1	98.9	<1.d.	21.2	37	18.0	164	<1.d.	33.9	22	37.5	321	<1.d.	71.4	16	42.5	140	<1.d.	47.5
Fe (mg/L)	36	116	1528	0.78	291	36	230	2003	<1.d.	451	37	64.1	941	<1.d.	168	37	145	1243	<1.d.	302	37	331	3951	<1.d.	801	22	572	4282	<1.d.	1015	16	408	1774	<1.d.	517
Fe2+ (mg/L)	15	202	1300	1.56	358	32	204	1756	<1.d.	427	36	55.2	845	<1.d.	151	37	103	1090	<1.d.	260	37	266	3178	<1.d.	672	22	403	4000	<1.d.	885	3	1.05	2.80	<1.d.	1.52
Fe3+ (mg/L)	15	65.4	228	0.39	70.8	32	43.5	247	<1.d.	62.8	36	10.3	96.1	<1.d.	21.2	37	42.3	599	0.09	104	37	64.8	773	0.06	144	22	169	1407	<1.d.	361	3	13.8	23.6	<1.d.	12.2
K (mg/L)	36	1.01	4.79	<1.d.	1.03	36	1.20	4.17	0.11	0.88	37	1.45	5.21	0.38	1.11	37	1.24	4.02	<1.d.	1.00	37	1.46	3.73	<1.d.	0.92	22	1.64	4.45	0.39	1.23	16	2.74	7.72	1.06	1.68
Li (ug/L)	36	114	936	17.4	216	36	223	1807	<1.d.	391	37	81.3	1065	<1.d.	198	37	172	1519	<1.d.	315	37	303	2413	<1.d.	512	22	534	3147	5.83	799	16	820	3117	6.34	874
Mg (mg/L)	36	152	1465	3.51	335	36	201	1985	4.74	408	37	65.1	679	1.17	142	37	134	1281	4.36	263	37	221	1745	6.29	380	22	553	2929	5.77	832	16	630	2543	8.33	774
Mn (mg/L)	36	19.5	179	0.15	42.6	36	25.4	220	<1.d.	46.1	37	9.01	90.1	<1.d.	19.6	37	19.0	158	<1.d.	34.7	37	28.8	221	0.16	48.6	22	62.4	374	0.11	93.2	16	80.0	296	0.12	85.3
Mo (ug/L)	36	7.44	58.9	<1.d.	12.2	36	28.8	240	<1.d.	55.4	37	8.76	81.9	<1.d.	17.5	37	15.5	128	<1.d.	29.6	37	32.0	233	<1.d.	56.5	22	70.4	467	<1.d.	110	16	113	419	<1.d.	124
Na (mg/L)	36	13.0	49.6	3.15	9.48	36	17.3	46.0	2.40	9.34	37	12.3	37.2	2.12	8.53	37	19.0	46.8	5.82	9.25	37	25.1	51.4	8.28	11.4	22	26.7	69.1	7.46	17.2	16	43.3	107	10.2	29.3
Ni (ug/L)	36	542	6839	14.5	1353	36	613	4738	<1.d.	1303	37	158	2024	<1.d.	424	37	446	3980	<1.d.	991	37	661	6315	<1.d.	1347	22	1614	14429	<1.d.	3342	16	1786	8733	<1.d.	2445
P (ug/L)	36	0.52	3.46	0.19	0.76	36	2.37	4.24	0.18	1.19	37	2.61	<1.d.	0.17	0.94	37	2.54	<1.d.	0.17	0.96	37	2.41	3.51	0.20	1.08	22	2.02	6.12	0.19	1.51	16	1.87	4.56	0.38	1.29
Pb (ug/L)	36	665	5930	<1.d.	1180	36	139	741	<1.d.	195	37	50.7	721	<1.d.	128	37	77.3	673	<1.d.	125	37	135	618	3.40	156	22	296	1430	5.95	331	16	416	1501	3.86	386
Sb (ug/L)	36	8.19	134	<1.d.	22.6	36	75.3	623	<1.d.	150	37	15.9	162	<1.d.	35.8	37	27.0	383	<1.d.	70.4	37	65.2	440	<1.d.	110	22	158	1041	<1.d.	249	16	175	542	6.80	173
Se (ug/L)	36	10.5	137	<1.d.	25.9	36	15.9	162	<1.d.	35.8	37	27.6	221	<1.d.	54.6	37	93.3	644	<1.d.	160	37	93.3	644	<1.d.	160	22	189	1290	<1.d.	307	16	227	813	<1.d.	244
Si (mg/L)	36	8.16	44.2	0.45	9.21	36	5.77	26.0	0.64	7.03	37	4.62	19.8	<1.d.	4.53	37	9.00	29.4	1.21	5.65	37	19.8	57.2	4.01	14.6	22	11.0	62.8	1.97	13.0	16	43.9	73.2	4.24	21.3
Sn (ug/L)	36	4.02	22.2	<1.d.	3.40	37	5.48	46.1	<1.d.	9.78	37	11.1	78.6	<1.d.	18.3	37	32.0	220	<1.d.	60.9	22	71.3	496	<1.d.	114	22	71.3	496	<1.d.	114	16	103	377	<1.d.	115
Sr (ug/L)	36	228	1478	64.4	276	36	125	740	10.5	137	37	6.68	494	<1.d.	89.9	37	11.9	569	5.55	112	37	171	686	36.7	122	22	301	830	36.7	203	16	359	945	42.9	253
Zn (mg/L)	36	33.5	402	0.67	82.9	36	44.7	345	<1.d.	88.8	37	17.7	198	<1.d.	43.9	37	27.9	248	<1.d.	59.2	37	50.1	421	<1.d.	98.9	22	126	860	0.73	203	16	148	584	0.97	175
HCO3 (mg/L)	10	15.6	66.2	<1.d.	21.4	8	17.6	54.8	<1.d.	22.2	13	15.5	54.3	<1.d.	16.1	9	28.5	82.1	<1.d.	28.9	6	37.4	92.0	<1.d.	33.7	2	12.2	24.4	<1.d.	17.2	1	20.1	20.1	20.1	20.1
SO4 (mg/L)	36	1946	18948	31.9	4221	36	2415	19332	38.6	4329	37	729	6399	11.1	1506	37	1826	13401	34.9	3126	37	3047	18816	53.8	4981	22	5988	36397	41.1	8618	16	7214	24155	62.6	8047

n: número de datos; Med: media.; Max: máximo; Min: mínimo; DE: desviación estándar; CE: conductividad eléctrica; OD: oxígeno disuelto; Q: caudal; <1.d.: por debajo del límite de detección

Como era previsible, los valores de pH son levemente mayores en el mes de febrero debido a las precipitaciones registradas en los días de muestreo. En este mes, alrededor del 50% de las observaciones presentaron un $\text{pH} > 4$. En general los valores de pH disminuyen a medida que los meses son más secos, de manera que los mínimos se registran en junio y agosto. En los meses del estiaje el agua de los arroyos procede casi exclusivamente de los lixiviados de las instalaciones mineras, siendo prácticamente inexistentes por tanto los procesos de dilución.

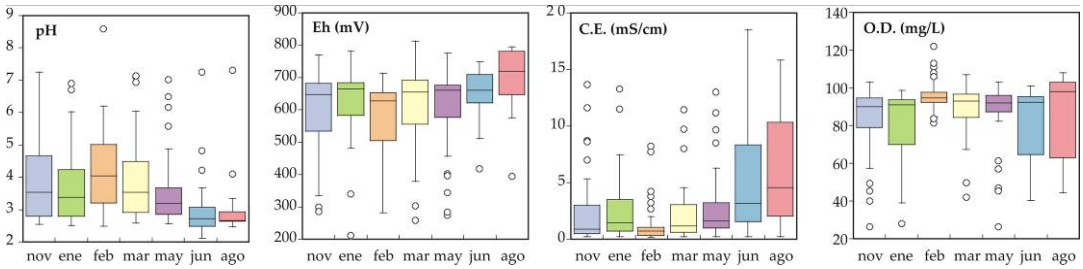


Figura IV.3.3. Gráficos box de los parámetros físico-químicos medidos en cada muestreo

En todos los muestreos, el valor de pH más alto procede de las aguas del embalse del Olivargas (punto S31) con un $\text{pH} > 6$. Los valores máximos de Eh son prácticamente constantes a lo largo del periodo de estudio, mientras que los valores mínimos disminuyen en los meses de mayores precipitaciones. Por el contrario, la conductividad eléctrica posee una gran variabilidad estacional, observándose máximos muy elevados en los meses del estiaje y mínimos en el mes de febrero.

En las figuras IV.3.4 y IV.3.5 se han representado, también mediante diagramas de cajas, las concentraciones de algunos de los elementos analizados para cada muestreo.

En general, las variaciones en la concentración de estos elementos siguen una evolución similar a la de los parámetros físico-químicos, disminuyendo en los meses donde se registran mayores precipitaciones y aumentando considerablemente en los meses de estiaje. No obstante, se pueden apreciar algunas diferencias significativas, así elementos como sulfatos y magnesio incrementan fuertemente sus valores en el muestreo de agosto mientras que en el caso del Fe las concentraciones máximas se tienen en julio.

Para todos los muestreos las máximas concentraciones se registran en el arroyo Agrio (S13 y S14), afectado por las minas de Riotinto, y rivera del Agua Agría (S76) y arroyo de los Agustanos (S80), afectados por las minas de Tharsis y La Lapilla. No obstante existen algunas excepciones. En los meses de noviembre y marzo la concentración máxima de Pb (casi 6 mg/L) se halló en el arroyo del Batán afectado por los lixiviados de las balsas de Almagrera, y en el mes de agosto en el arroyo del Herrerito (Punto S30), afectado por las minas de Aguas Teñidas Vieja. En agosto también se registró la concentración máxima de Zn en el arroyo Monte Romero (S26), afectado por los lixiviados de las balsas de Cueva de la Mora. En algunas ocasiones, los máximos valores de Ca se producen en el arroyo del Batán

(S42), debido a los trabajos de remediación que se están aplicando sobre las balsas de residuos de Almagrera.

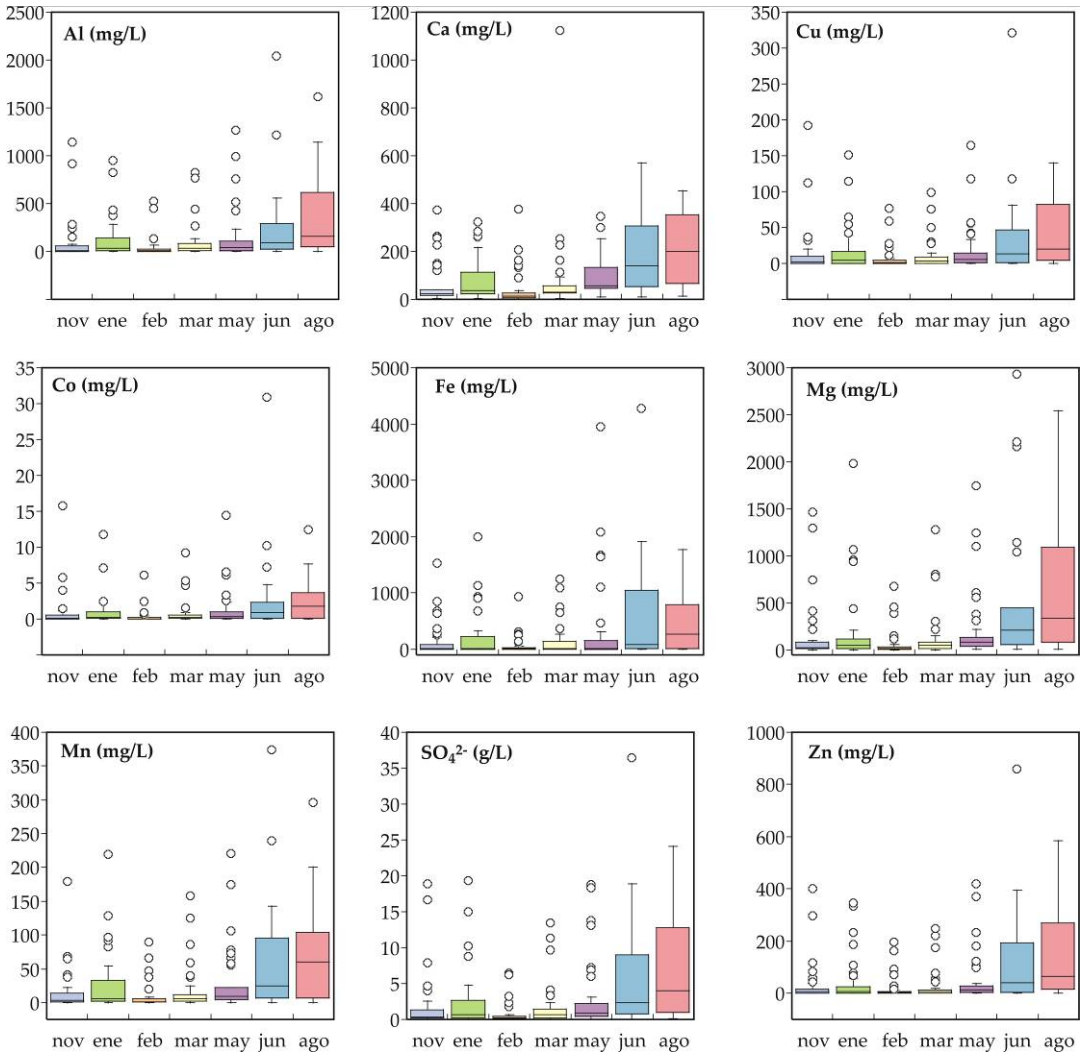


Figura IV.3.4. Gráficos box de los elementos mayoritarios medidos los arroyos afectados por AMD para cada muestreo

Las variaciones estacionales que presentan los parámetros analizados en los arroyos afectados de la cuenca del Odiel están influenciadas por las precipitaciones. Este hecho se pone claramente de manifiesto en la figura IV.3.6, donde se ha representado la relación entre la precipitación y los valores medios calculados de algunos parámetros. Para ello se ha tomado como referencia la precipitación acumulada un mes previo a cada muestreo, registrada en la estación meteorológica de El Campillo (Tabla IV.3.3).

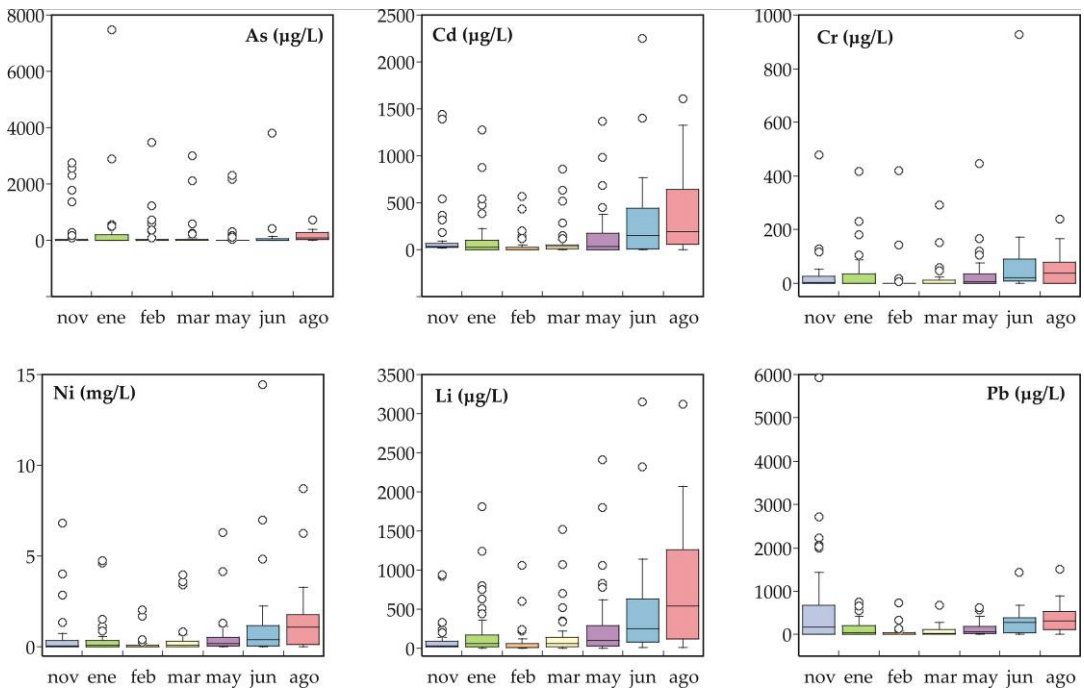


Figura IV.3.5. Gráficos box de los elementos minoritarios medidos en cada muestreo

Los valores máximos de pH y las concentraciones mínimas de los parámetros analizados permanecen prácticamente inalterables con los sucesos de lluvia. Aunque el contenido en contaminantes de origen minero disminuye por efecto de la dilución provocada por los eventos de precipitaciones, la evolución temporal el diferente dependiendo del grado de afección que presente el arroyo. Para analizar las variaciones temporales entre distintos tipos de muestras, se ha realizado un análisis de componentes principales (ACP) a cada una de ellas, utilizando la matriz de correlación de Spearman. A continuación se expone un resumen de los resultados obtenidos utilizando una muestra representativa de cada tipo de arroyos: no afectado, afectado y muy afectado por AMD.

En la figura IV.3.7 se representa el ACP realizado a un punto no afectado por drenajes ácidos de mina, el arroyo Escalada (S17) antes de la confluencia de los lixiviados de la mina San Miguel. En noviembre de 2003 la muestra presenta los mayores valores de metales tales como Cd, Co, Fe, etc., aunque muy próximos al límite de detección. Esto mismo ocurre en todos los arroyos no afectados por AMD para la misma fecha. Como se ha comentado, una explicación a este fenómeno podría ser atribuido al lavado de los productos de oxidación de la pirita con las primeras lluvias del año.

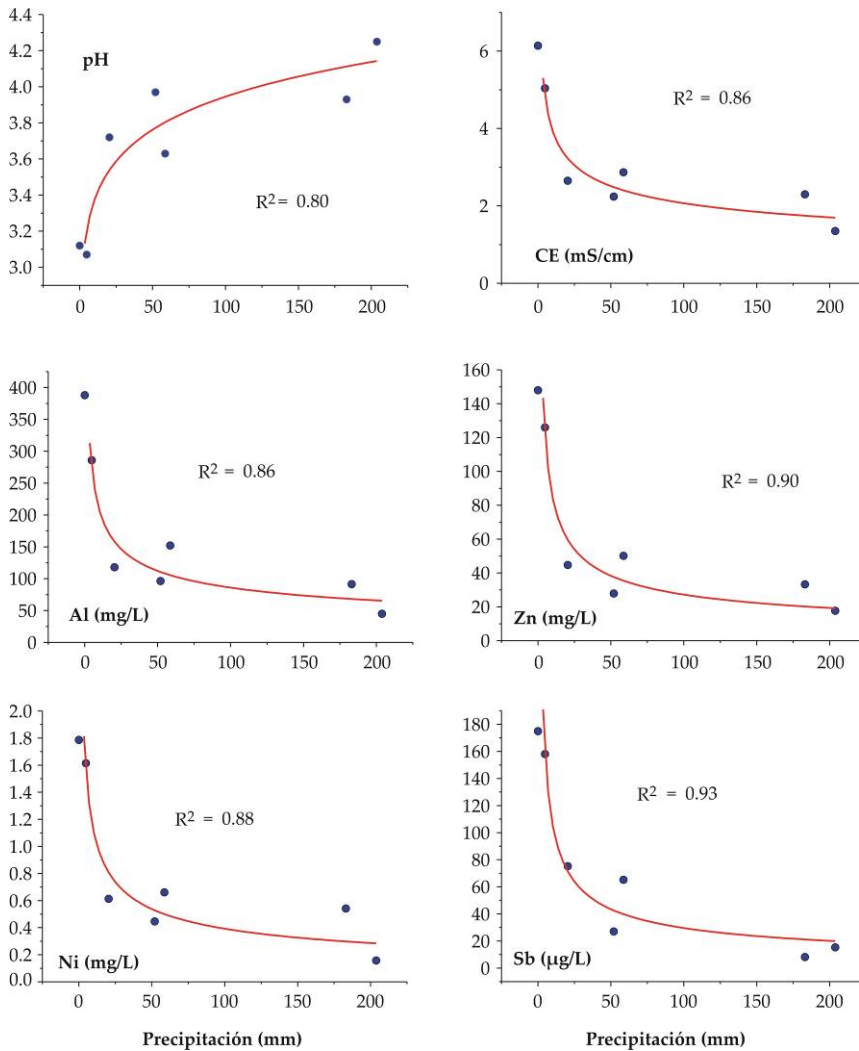


Figura IV.3.6. Relación de algunos parámetros con las precipitaciones acumulada un mes previo a cada muestreo

En enero de 2004 la precipitación fue menos abundante, aumentando el pH, el contenido en bicarbonatos y otros componentes típicos de aguas naturales tales como Ca, Na y Mg. En febrero, debido a las abundantes lluvias, los procesos de dilución provocan una fuerte disminución en los contenidos de todos los elementos, excepto en el contenido en sulfatos, Al y K. Así mismo, el pH también disminuye levemente. A medida que el muestreo se realiza en épocas más secas, el contenido en bicarbonatos, y metales mayoritarios en las aguas naturales, así como el pH, vuelve a aumentar. Esto puede ser debido a que en épocas de menores precipitaciones los arroyos naturales poseen una composición propia de la zona de origen (el arroyo Escalada nace en la zona más septentrional de la cuenca, donde destaca

la presencia de rocas plutónicas de composición fundamentalmente granítica y algunos afloramiento carbonatados). En épocas de mayores precipitaciones, la composición natural de estos arroyos disminuye por los efectos de dilución, pero también aumenta la concentración en elementos debido a las escorrentías de los materiales propios de la zona más meridional de la cuenca y correspondiente a la Sudportuguesa.

Tabla IV.3.3. Precipitación acumulada registrada en la estación meteorológica de El Campillo

Muestreo	Periodo	pp (mm)
Noviembre de 2003	Desde el 12/10/03 al 12/11/03	183
Enero de 2004	Desde el 15/12/03 al 15/01/04	20
Febrero de 2004	Desde el 26/01/04 al 26/02/04	204
Marzo de 2004	Desde el 28/02/04 al 31/03/04	52
Mayo de 2004	Desde el 12/04/04 al 12/05/04	59
Junio de 2004	Desde el 23/05/04 al 23/06/04	4.8
Agosto de 2004	Desde el 01/07/04 al 01/08/04	0.0

Para los arroyos fuertemente afectados por drenajes ácidos de mina, se ha tomado como ejemplo representativo el barranco de Aguas Agrias (punto S65), el cual se encuentra afectado por los lixiviados de la mina de San Telmo. El ACP obtenido se observa en la figura IV.3.8.

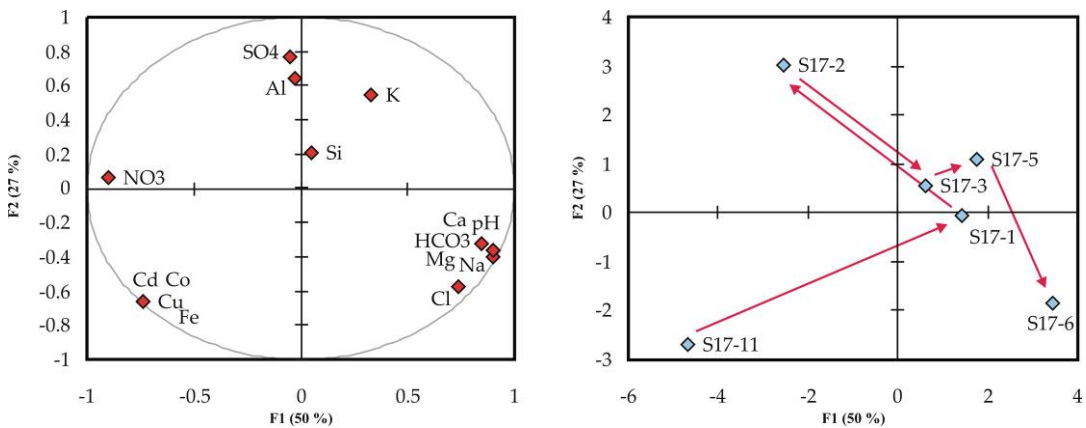


Figura IV.3.7. Análisis de Componentes Principales de una muestra típica no afectada. Punto S17 (el número que le sigue al punto de observación representa el mes de la toma de la muestra).

La agrupación de casi todos los parámetros pone de manifiesto la fuerte relación que presentan entre sí, lo que dificulta un estudio más detallado. Se observa que el contenido en metales y metaloides está fuertemente influenciado por los procesos de dilución provocados por la lluvia. Una disminución de las precipitaciones origina un importante aumento en la

concentración de estos elementos, como ocurre desde el mes de noviembre a enero (Tabla IV.3.3).

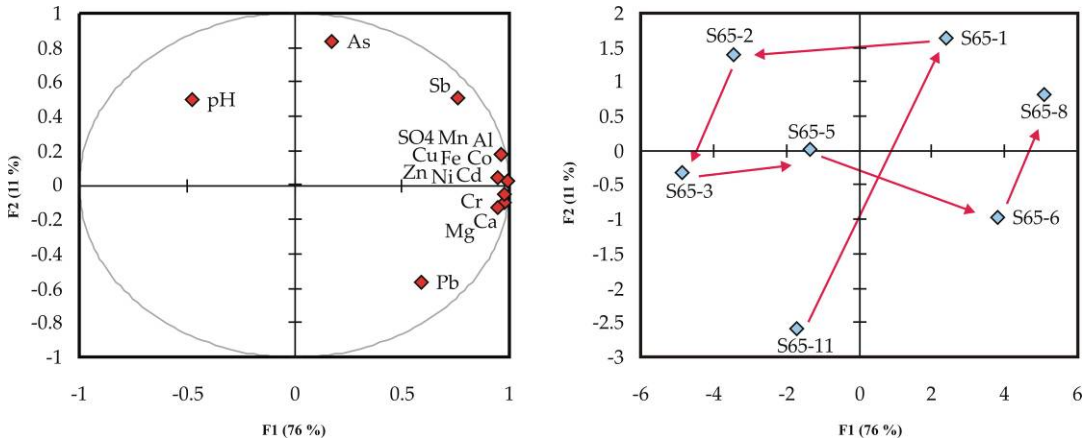


Figura IV.3.8. Análisis de Componentes Principales de una muestra típica muy afectada por AMD. Punto S65 (el número que le sigue al punto de observación representa el mes de la toma de la muestra).

En la figura IV.3.9 se ha representado el ACP de las muestras tomadas en curso principal del Odiel a la altura del puente de Santa Rosa (punto S34). Dicho punto representa la evolución temporal de los puntos con un nivel medio de afección por AMD. En este caso solo existen claras diferencias en cuanto a propiedades y composición química si diferenciamos dos periodos: periodo húmedo (desde noviembre a mayo) y periodo seco (junio y agosto).

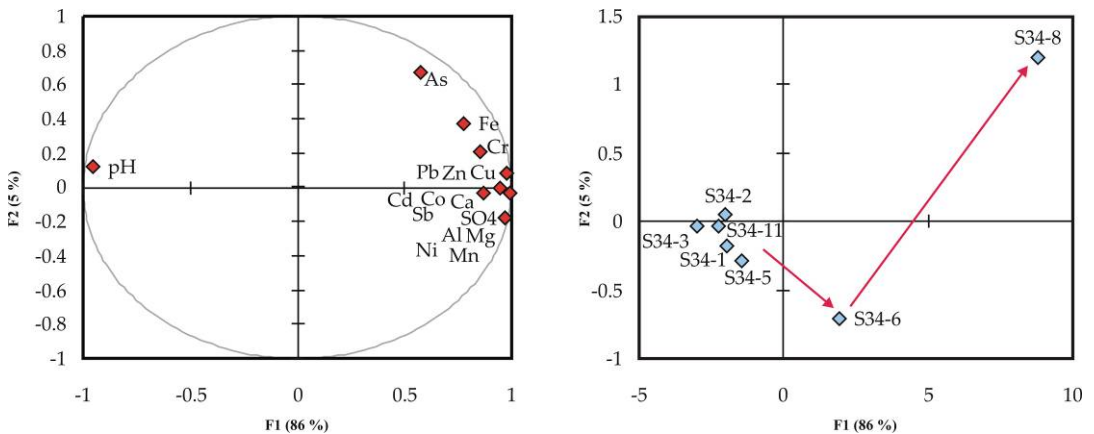


Figura IV.3.9. Análisis de Componentes Principales de una muestra típica afectada. Punto S34 (el número que le sigue al punto de observación representa el mes de la toma de la muestra).

3.2.1. Comparación entre dos puntos del río Odiel

Las variaciones estacionales de la contaminación también presenta algunas diferencias si tenemos en cuenta la variable geográfica, o sea, la distancia entre el punto muestreado y foco emisor de contaminación. Con objeto de analizar estas diferencias, se ha estudiado la evolución de dos puntos del curso principal del río Odiel alejados entre sí. El punto S15 se encuentra en la zona más septentrional afectada del río Odiel poco después de recibir los vertidos de las minas Concepción, Esperanza, San Platón, La Poderosa y Riotinto. Por el contrario la muestra S91 pertenece a la parte más baja del río Odiel antes de su desembocadura en el estuario. Entre ambos puntos hay una distancia aproximada de 62 km a lo largo del río. En dichas gráficas se han incluido además unas muestras tomadas en el mes de octubre de 2004 (la precipitación acumulada los diez días previos al muestreo de octubre de 2004 según la estación meteorológica de El Campillo fue de 11.2 mm).

La evolución temporal de algunos de los parámetros analizados puede observarse en la figura IV.3.10. En el punto S91 prácticamente no se observan variaciones de pH de manera que se mantiene en un rango entre 3-4 durante todo el año, excepto en el mes de febrero coincidiendo con la gran avenida provocada por las intensas precipitaciones. En la parte alta del Odiel (punto S15) las variaciones de pH son más significativas y están muy influenciadas por los sucesos de lluvia, sin embargo, en este punto las precipitaciones de febrero no producen un fuerte incremento del pH. En la tabla IV.3.4 se recogen las precipitaciones registradas en la estación meteorológica de El Campillo para los días en los que se llevó a cabo los muestreos de febrero y marzo de 2004 (dicha estación se encuentra aproximadamente a 5 km del punto S15). La muestra del punto S15 fue tomada el día 26 de febrero (dos días después de la crecida del río), mientras que la muestra S91 se tomó el día antes de la crecida (día 23 de febrero). Esta diferencia de tres días de muestreo hace que el aumento de pH que debe haber ocurrido en el punto S15 no sea observado. Por el contrario las precipitaciones registradas en el mes de marzo (esta vez se muestrean ambos puntos el mismo día) si permiten observar un considerable aumento de pH en el punto S15, mientras que no es observado en el punto S91.

Esto puede explicarse a partir de los diagramas de ACP realizados anteriormente. Como se observó en la figura IV.3.8, los arroyos muy afectados por AMD están muy influenciados por los sucesos de lluvia, mientras que para las muestras menos afectadas (Figura IV.3.9) sólo se observan grandes cambios en periodos extremos de precipitaciones. Lo mismo ocurre con los valores de conductividad eléctrica, que son más constantes en las muestras tomadas en el punto S91 y muestran mayor variación en la muestra S15.

Las concentraciones de casi todos los elementos analizados muestran una evolución similar en ambos puntos. Como ejemplo se han representado las concentraciones de Al y Zn (Figura IV.3.10). En noviembre y enero se observó una mayor concentración en casi todos los elementos en la parte más baja del río Odiel, lo que coincide con los resultados obtenidos por Olías et al. (2004) en este mismo punto. Esto se debe a que las primeras lluvias del año provocan el lavado de sales solubles que han sido formadas en el estiaje.

Durante el verano ocurre una intensa meteorización de los sulfuros debido al aumento de las temperaturas. Además un incremento de la evaporación induce que precipiten sales solubles de Fe en las zonas cercanas a los residuos mineros y márgenes de arroyos muy afectados. Los minerales que precipitan son del tipo copiapita, melanterita, etc, conteniendo grandes cantidades de Pb, Cu, Zn, Cd, etc. (Buckby et al., 2003). Estos minerales son muy solubles de manera que con las primeras lluvias se disuelven rápidamente, liberando acidez y los metales tóxicos que contienen.

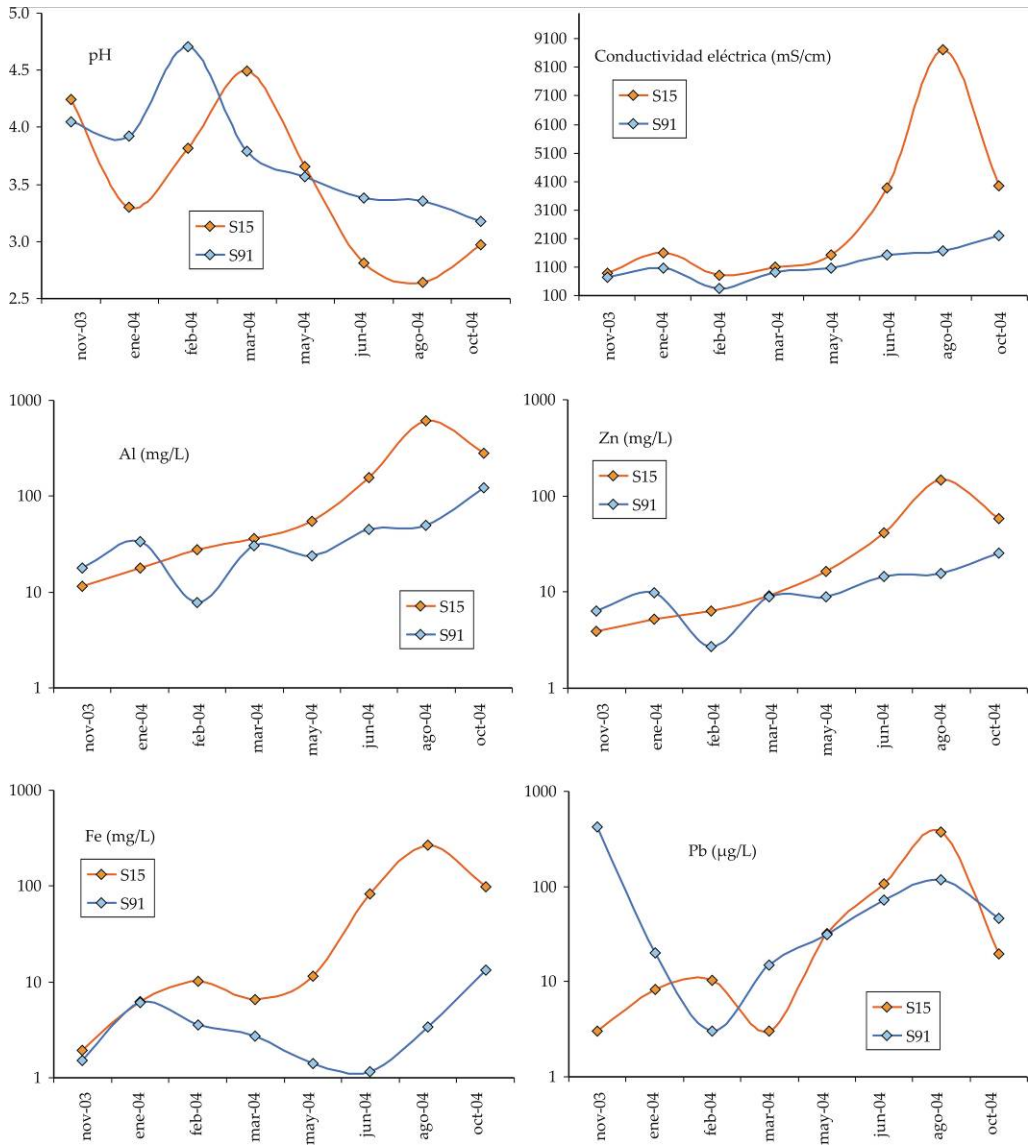


Figura IV.3.10. Evolución temporal del pH, conductividad eléctrica y concentración de sulfatos, Fe, Zn y Pb en dos puntos del curso principal del río Odiel: punto S15 tramo alto; punto S91 tramo bajo.

En la parte alta del río Odiel la dilución de estas sales solubles debe ser más rápida ya que el área afectada por la minería es menor. Por el contrario a la parte baja del Odiel llegan los productos de lavado de todas las áreas mineras de la cuenca. Una vez terminado este proceso, las concentraciones en el punto S91 vuelven a estar dominadas por los procesos de dilución. Esto mismo vuelve a ocurrir en el mes de octubre de 2004, donde se observan un aumento en las concentraciones de los parámetros analizados en el punto S91 a diferencia del punto S15. El suceso de lavado de sales se observa con más claridad en la evolución que presenta las concentraciones de Pb, uno de los elementos que tienen mayor afinidad de adsorción/coprecipitación sobre los precipitados (Figura IV.3.10).

Tabla IV.3.4. Precipitación registrada en el muestreo de febrero y marzo de 2004

	Día (feb-04)	Precipitación (mm)		Día (mar-04)	Precipitación (mm)
	20	12.2		28	16.6
	21	41.2		29	1.2
	22	8.4	Toma de S15	30	5.8
Toma de S91	23	61.8	Toma de S91	31	0.4
Crecida del río	24	58.2			
	25	1.0			
Toma de S15	26	0.0			

Estación meteorológica de El Campillo

En la figura IV.3.11 se representa la evolución de algunas relaciones iónicas en estos dos puntos. Las variaciones son más evidentes en el caso del punto más bajo del río Odiel (S91). Esto está relacionado fundamentalmente con la mayor o menor movilidad que presentan los elementos en función del pH y/o con los precipitados de Oxihidróxidos de hierro. Así, la ratio sulfato/metal (ejemplo: SO_4/Al , figura IV.3.11) aumenta en los sucesos de lluvia, excepto cuando se producen los procesos de lavado de sales.

En la parte alta del río Odiel (punto S15) las ratios Al/Fe y Cu/Fe no muestran variaciones significativas, siendo en general levemente menores en los periodos más secos. En la parte baja del río (S91) por el contrario las variaciones de estas relaciones son más acusadas, aumentando considerablemente en los meses de verano debido a una mayor precipitación de Fe.

En relación a la adsorción de metales sobre los Oxihidróxidos de Fe se ha representado la evolución de la ratio de dos metales susceptibles de adsorberse sobre dichos precipitados (ratio Co/Cd, Figura IV.3.11). En los arroyos más afectados (punto S15) la ratio Co/Cd no presenta demasiadas variaciones a lo largo del año hidrológico, mientras aumenta considerablemente en los periodos más húmedos en el punto S91, lo que parece indicar una mayor adsorción de Cd en relación al Co sobre los precipitados de Fe con el aumento del pH.

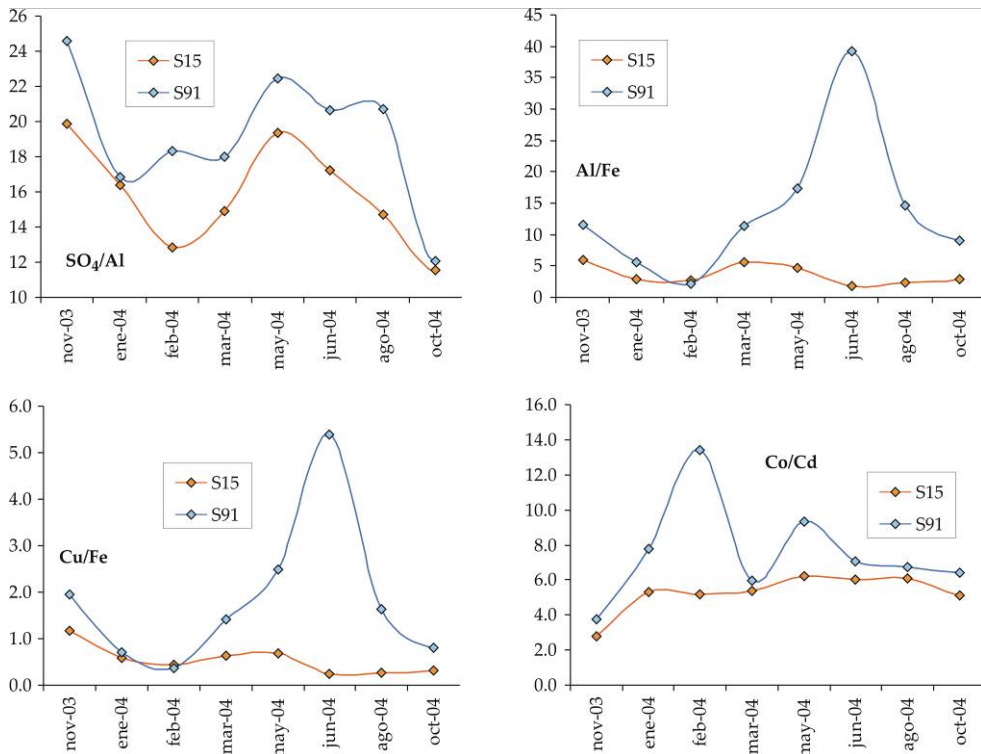


Figura IV.3.11. Evolución temporal de las ratio SO₄/Al, Al/Fe, Cu/Fe y Co/Cd en dos puntos del curso principal del río Odiel: punto S15 tramo alto; punto S91 tramo bajo.

En la figura IV.3.12 se ha representado la relación existente entre las ratios M/Fe (donde M=As, Cd, Co, Al, Cr, Cu, Li, Mn, Ni, Pb, Sn y Zn) y el pH para todas las muestras tomadas en los arroyos afectados. La distribución de los puntos indica dos tendencias: en los arroyos más afectados las ratios M/Fe tienden a disminuir en la época seca, mientras que en los menos afectados aumentan. El descenso de estas relaciones durante el estiaje en los arroyos más afectados puede deberse a que en el verano se incrementan los procesos de oxidación de sulfuros debido a que las altas temperaturas favorecen la actividad bacteriana. Las tasas de oxidación no son las mismas para todos los sulfuros. Trabajos actuales han puesto de manifiesto que la efectividad de la bacteria *Acidithiobacillus ferrooxidans* es mayor en la pirita que en la calcopirita, y a su vez mayor que en la esfalerita y galena (Harneit et al., 2006), es decir, se oxida más pirita en relación a otros sulfuros, aumentando la concentración de hierro en relación al resto de metales, por tanto la relación Metal/Fe disminuye. Por otro lado, a medida que aumenta la distancia al foco contaminante (arroyos menos afectados) las altas temperaturas provocan la precipitación de sales sulfatadas de Fe debido a los fuertes procesos de evaporación, por lo que aumenta considerablemente la ratio Metal/Fe ya que el contenido en Fe de estas sales es mucho mayor que el resto de metales (Cu, Zn, Pb, Co, etc).

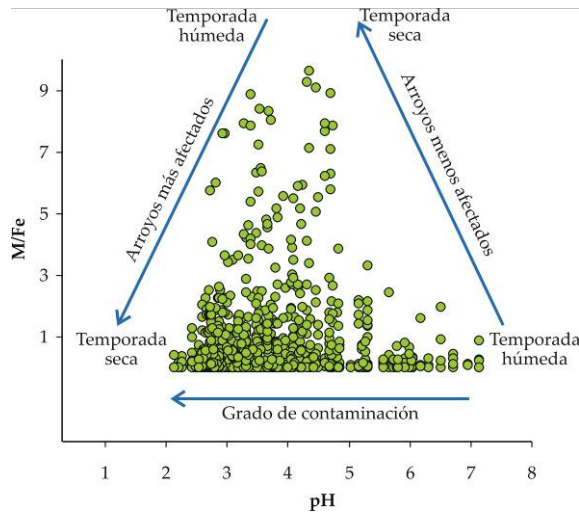


Figura IV.3.12. Relación de las ratios metal/Fe en función del pH en los arroyos afectados por AMD de la cuenca del Odiel.

La figura IV.3.13 representa varios ejemplos de muestras con diferente grado de afección donde, a partir de la ratio Zn/Fe, se pone de manifiesto los dos tipos de tendencias anteriormente descritas.

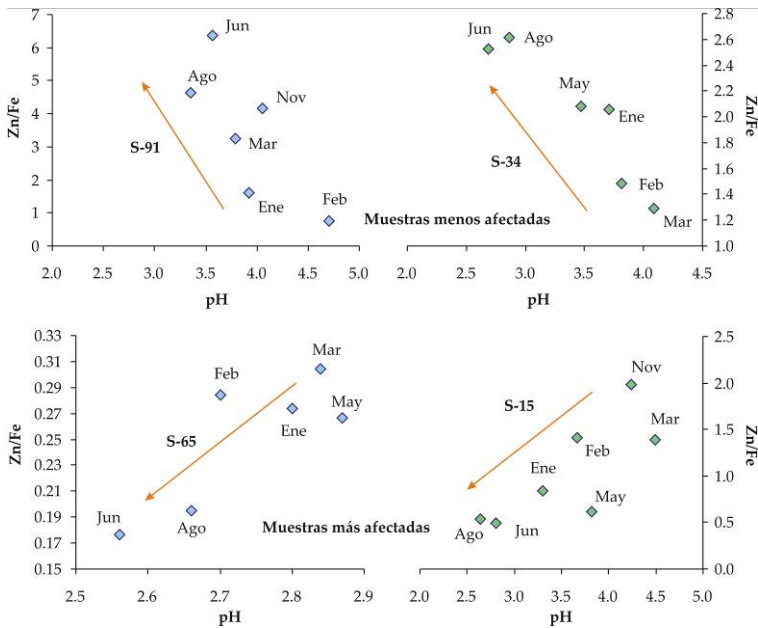


Figura IV.3.13. Evolución temporal de las ratios Zn/Fe en función del pH en arroyos con diferente grado de afección por AMD.

Las muestras S91 (río Odiel en Gibrleón) y S34 (río Odiel en su curso medio) son muestras con un grado de contaminación medio. Para ambas, la ratio Zn/Fe aumenta cuando el pH disminuye en la época del estiaje, por el contrario, en las muestras S65 (lixiviado de las minas de San Telmo) y S15 (río Odiel en su parte alta) con un alto grado de contaminación, la ratio Zn/Fe disminuye con el pH.

3.2.2. Variación del contenido metálico

Con objeto de visualizar a escala de cuenca los resultados anteriores, en las figuras IV.3.14 a IV.3.19 se han representado mediante un código de colores el índice de contenido metálico (ICM) de los arroyos afectados por AMD para los muestreos de febrero, marzo y junio. El ICM₅ representa la media geométrica de los cinco metales contaminantes mayoritarios según la ecuación IV.3.1. El ICM₁₂ representa la media geométrica de los doce metales y metaloides minoritarios según la ecuación IV.3.2.

$$\text{ICM}_5 = (\text{Al} + \text{Cu} + \text{Fe} + \text{Mn} + \text{Zn})^{1/5} \quad (\text{IV.3.1})$$

$$\text{ICM}_{12} = (\text{As} + \text{Be} + \text{Co} + \text{Cr} + \text{Cd} + \text{Mo} + \text{Ni} + \text{Sb} + \text{Pb} + \text{Li} + \text{Se} + \text{Sn})^{1/12} \quad (\text{IV.3.2})$$

Se ha elegido los meses de febrero, marzo y junio como representativos de épocas muy húmedas, húmedas y secas, respectivamente. Para la época seca no se ha seleccionado el mes de agosto debido a que muchos arroyos estaban secos.

Durante todo el año los mayores índices de contenido metálico (ICM₅ e ICM₁₂) se localizan en los arroyos más cercanos a las minas, fundamentalmente a las minas de Tharsis y Ríotinto. En el mes de febrero los procesos de dilución son muy fuertes, observándose una importante disminución en el ICM₅ (Figura IV.3.14) e ICM₁₂ (Figura IV.3.17) a lo largo de los cursos principales de los ríos Odiel y Oraque.

Las figuras IV.3.15 y IV.3.18 muestran el estado más frecuente de la cuenca del Odiel. El ICM₅ se encuentra entre 2 - 4 a lo largo de los cursos principales de los dos ríos más importantes de la cuenca, el Odiel y el Oraque. Los contaminantes minoritarios llegan a las zonas más bajas de la cuenca con mayor facilidad de manera que en el curso medio del Odiel el ICM₁₂ se encuentra entre 1.75 - 2 mientras que en la parte más baja este índice está entre 1.5 - 1.75.

En los meses de verano (Figura IV.3.16 y IV.3.19) hay un gran número de arroyos secos (representados con símbolos blancos en las figuras). Esto supone una menor dilución y por consiguiente una disminución en el pH de las aguas de los arroyos, acentuada por los procesos de evaporación. El ICM₅ en el curso principal del Odiel se mantiene en la misma situación que en marzo (fundamentalmente debido a su alto contenido en Fe), mientras que el Oraque se encuentra seco prácticamente desde su cabecera. El contenido de contaminantes minoritarios aumenta en la parte más baja de la cuenca en relación con los meses húmedos.

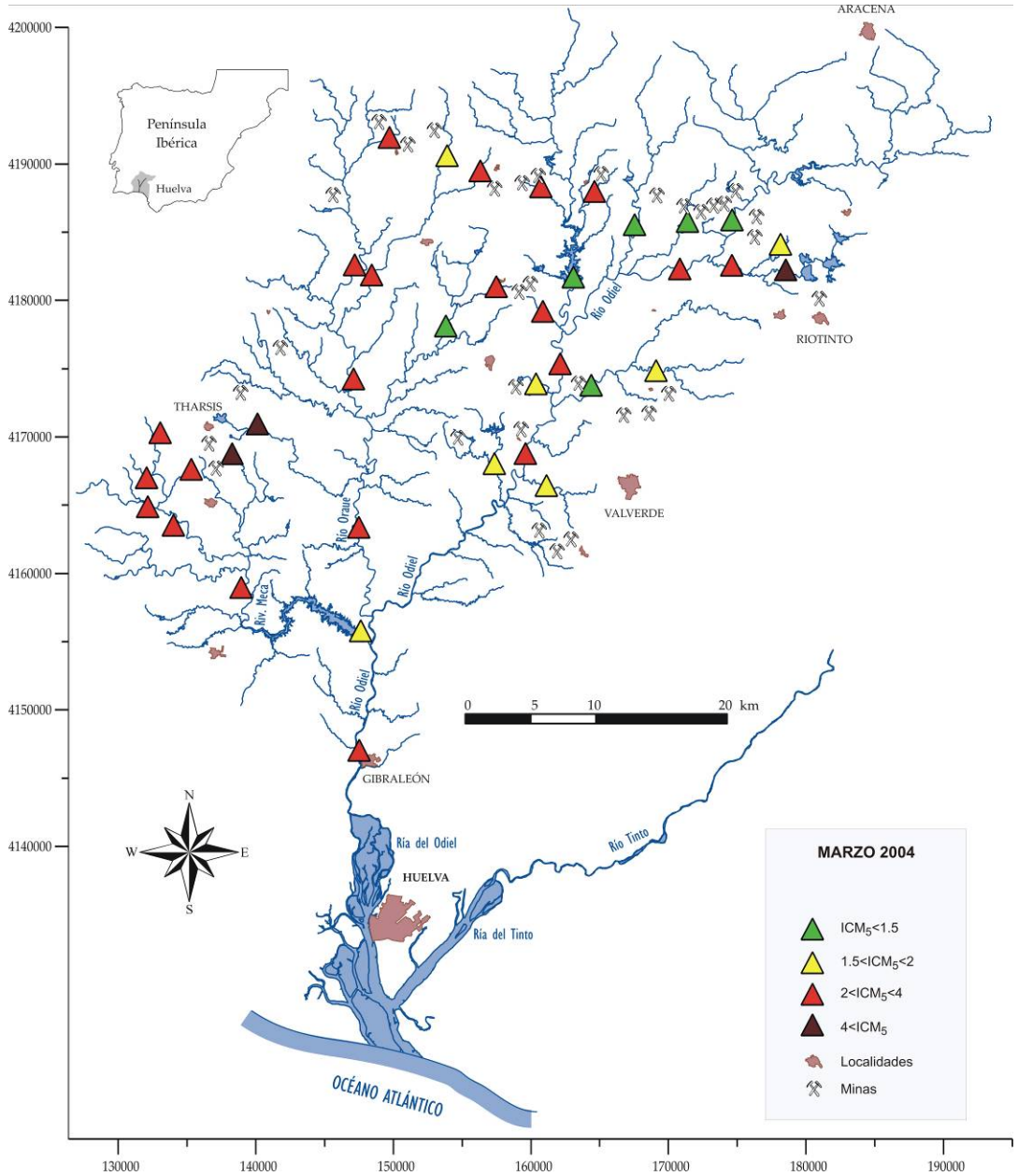


Figura IV.3.15. Índice de contaminación metálica (ICM₅) en marzo de 2004.

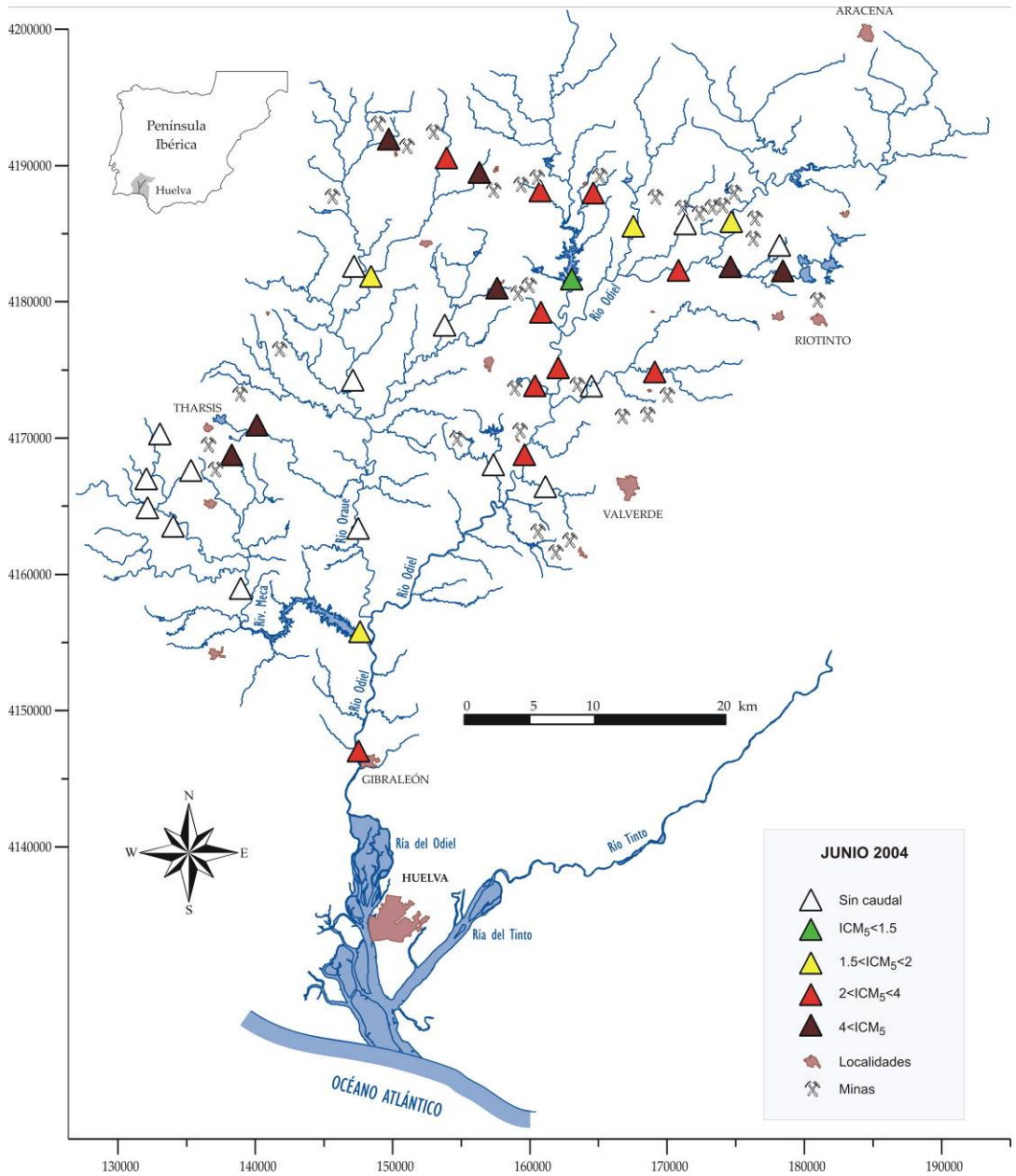


Figura IV.3.16. Índice de contaminación metálica (ICM_5) en junio de 2004.

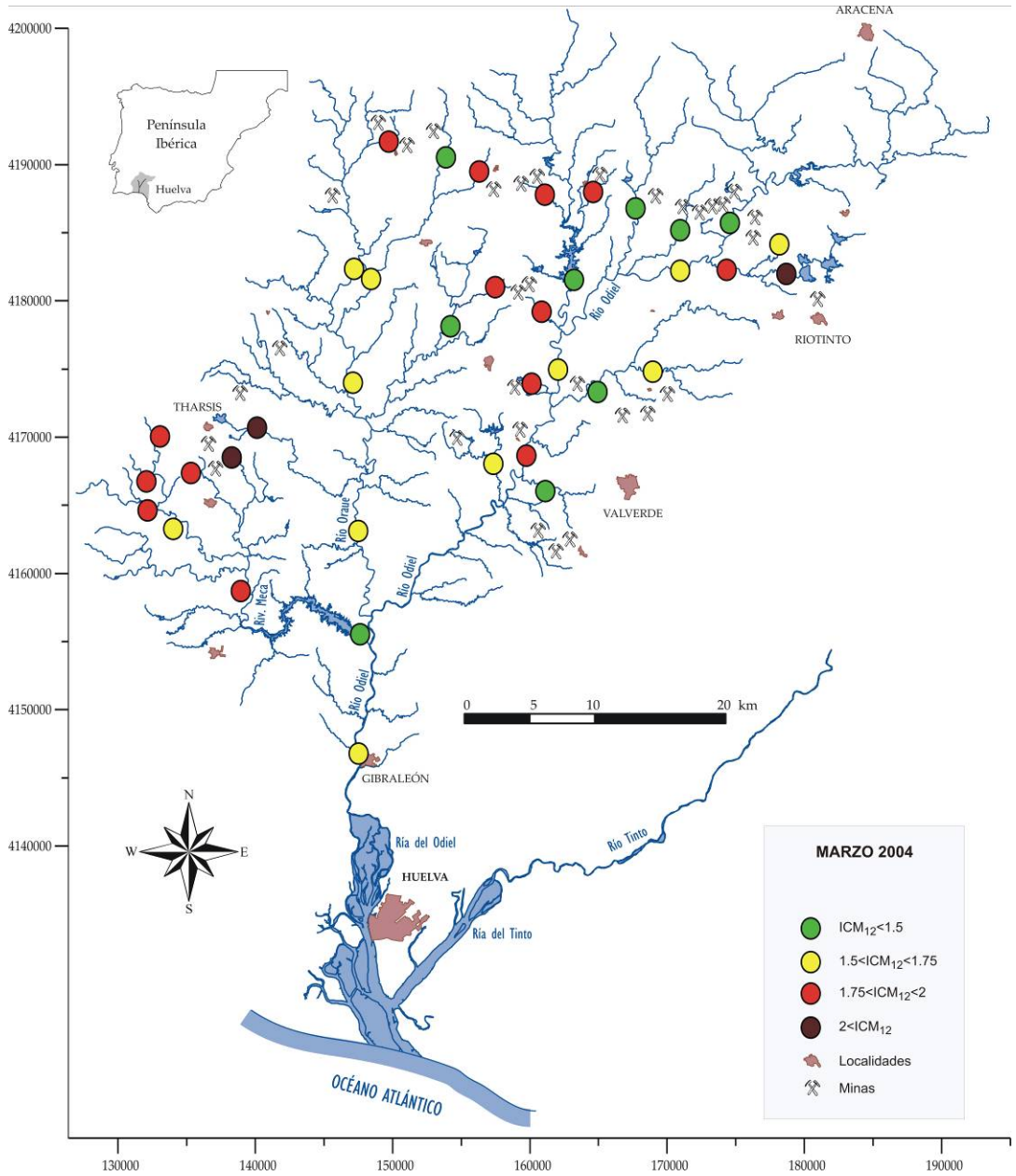


Figura IV.3.18. Índice de contaminación metálica (ICM_{12}) en marzo de 2004.

3.3. VARIACIONES ESTACIONALES DEL ESTADO DE SATURACIÓN EN LOS ARROYOS AFECTADOS

Como se comentó en el apartado 2.2.3 de este capítulo, las fases minerales que suelen precipitar en estos arroyos son las de Fe (schwertmannita, ferrihidrita y jarosita) y Al (alunita, basaluminita, e hidróxido de aluminio amorfo). Los resultados obtenidos indican las posibles variaciones estacionales en cuanto a los estados de saturación dependiendo de las variaciones de las propiedades físico-químicas del agua.

En este sentido, se ha tomado como ejemplo representativo de los arroyos afectados de la cuenca el punto S38 (Figura IV.3.20) afectado por los lixiviados de la mina del Buitrón, que posee un valor medio de pH de 3.67 y conductividad eléctrica de 1512 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

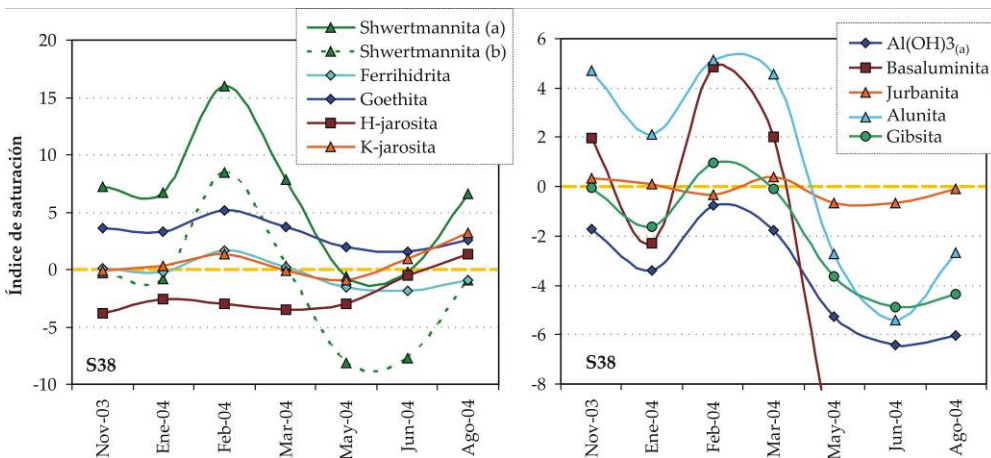


Figura IV.3.20. Evolución temporal de los índices de saturación de un arroyo afectado por AMD (arroyo de los Coladeros, punto S38). Los datos termodinámicos han sido tomados de la base de datos WATEQ4f (Ball y Nordstrom, 1991) excepto para la shwertmannita (a) (Yu et al., 1999) y shwertmannita (b) y goethita (Bigham et al., 1994).

Como se observa en la figura IV.3.20, el agua está sobresaturada en goethita durante todo el año. Suponiendo la constante termodinámica propuesta por Bigham et al. (1994) para la shwertmannita, la sobresaturación en esta fase sólo se produciría en el mes de febrero, coincidiendo con un aumento de pH (5.2). En este mes, la precipitación de fases como K-jarosita y ferrihidrita también sería posible. Las altas concentraciones de Fe analizadas en los meses de junio y agosto (en torno a 277 mg/L) y la disminución del pH provoca la sobresaturación de fases tales como K-jarosita y H-jarosita. En general, durante los meses de invierno, debido a los mayores pH, la shwertmannita presenta mayores índices de saturación, mientras que en verano disminuyen y aumentan los de las jarositas.

Con respecto a las fases de Al, las que presentan mayor saturación en los meses más húmedos y cuando el pH es mayor, son alunita y basaluminita. En febrero la sobresaturación de las fases hidroxiladas como la gibsita también es posible.

En la figura IV.3.21 se ha representado la evolución de los índices de saturación de algunas fases minerales en el arroyo del barranco de Aguas Agrias (punto S65), fuertemente afectados por los lixiviados de la mina de San Telmo.

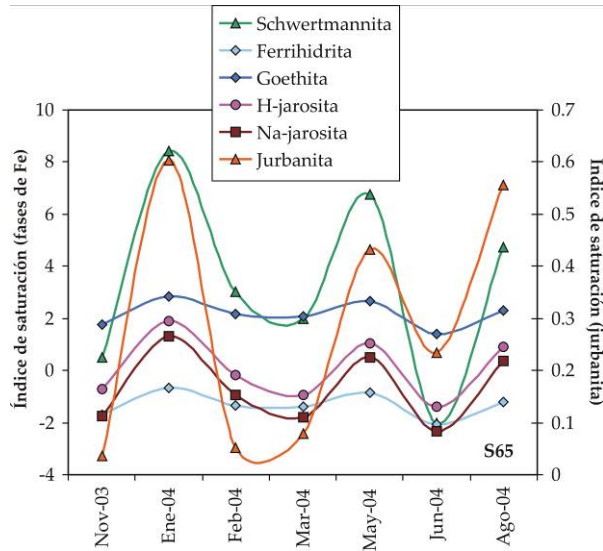


Figura IV.3.21. Evolución temporal de los índices de saturación de un arroyo muy afectado por AMD (barranco de Aguas Agrias S65). Los datos termodinámicos han sido tomados de la base de datos WATEQ4f (Ball y Nordstrom, 1991) excepto para la shwertmannita (Yu et al., 1999) y goethita (Bigham et al., 1994).

Debido al bajo pH que presenta todo el año (pH medio de 2.7) y a la alta concentración de sulfatos (media de 6.8 g/L), la única fase de aluminio cercana a la saturación en este arroyo es la jurbanita, aumentando su estabilidad (mayores índices de saturación) en los meses en los que la concentración de sulfatos es mayor. Con respecto a las fases minerales de Fe, durante todo el año las aguas están subsaturadas en ferrihidrita y sobresaturadas en goethita y schwertmannita, excepto en el mes de junio para esta última fase, coincidiendo con los menores valores de pH (2.6).

Por último, la figura IV.3.22 muestra la evolución temporal de algunas fases minerales cuyos IS están más próximos al equilibrio, a lo largo del curso principal del río Odiel desde el primer tramo afectado hasta el último punto muestreado antes de su desembocadura en el estuario (ver figura IV.1.2 para localización).

El punto S9 corresponde al río después de los primeros vertidos mineros. Las grandes fluctuaciones que presentan los índices de saturación en este punto son debido a las diferencias entre los caudales del río Odiel y estos primeros vertidos a lo largo del año. En los meses de mayores precipitaciones la afección que producen los primeros lixiviados mineros es menor debido al mayor caudal de agua de buena calidad que lleva el río.

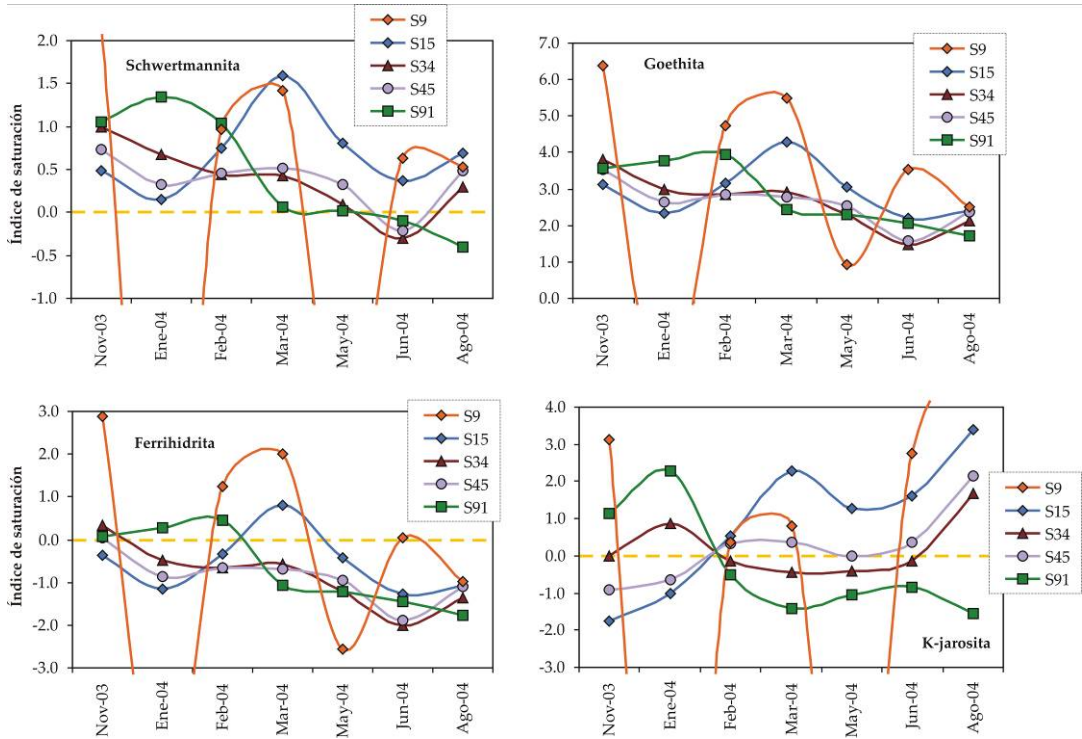


Figura IV.3.22. Evolución temporal de los índices de saturación a lo largo del curso principal del río Odiel. Los datos termodinámicos han sido tomados de la base de datos WATEQ4f (Ball y Nordstrom, 1991) excepto para la shwertmannita (Yu et al., 1999) y goethita (Bigham et al., 1994).

La goethita se presenta como la fase más estable en todo el curso y en cualquier época del año, no obstante este mineral no precipita directamente en las aguas afectadas por AMD (Acero et al., 2006; Bigham et al., 1996b; Webster et al., 1998; Schroth y Parnell, 2005). En general, las fases con índices de saturación más elevados son schwertmannita y K-jarosita, dependiendo de la zona y época del año. En invierno, la schwertmannita es más estable en las zonas más bajas del Odiel, mientras que en verano lo es en las zonas más altas. Ferrihidrita solo sería estable en la parte más baja del Odiel en los meses húmedos. De la familia de las jarositas, la única fase estable es la K-jarosita, cuyos índices de saturación también muestran una evolución similar a la schwertmannita. En los primeros muestreos (noviembre y enero) la única zona sobresaturada en este mineral es la parte más baja del

Odiel, y después de las lluvias de febrero la zona que está sobresaturada en K-jarosita es la parte más alta.

Como se indicó en el apartado 2.2.3 de este mismo capítulo, en los arroyos afectados por AMD, la solubilidad del aluminio parece estar controlada por alunita y/o basaluminita, a pesar de que la línea que mejor se ajusta al equilibrio es la jurbanita. En general, los arroyos afectados que presentan mayor sobresaturación en basaluminita son aquellos que reciben aguas de buena calidad y que por procesos de dilución ven aumentado su pH. Un ejemplo se puede observar en la muestra S85 (arroyo de la Dehesa Boyal, afectado por las minas de Tharsis). El valor medio de pH de la Dehesa Boyal es de 4.03 (Tabla IV.1.6), y presenta una sobresaturación en alunita durante todo el año (Figura IV.3.23a). En febrero de 2004, coincidiendo con un aumento en las precipitaciones, el pH aumentó hasta 5.25, observándose una mayor sobresaturación en basaluminita (Figura IV.3.23a). Algunos kilómetros aguas abajo, en el punto S86, el pH medio es de 5.58 (Tabla IV.1.6). En este punto ha disminuido el grado de contaminación minera debido a procesos de dilución y precipitación. Como se observa en la figura IV.3.23b, la solubilidad del aluminio parece estar controlada por el hidróxido de aluminio amorfo.

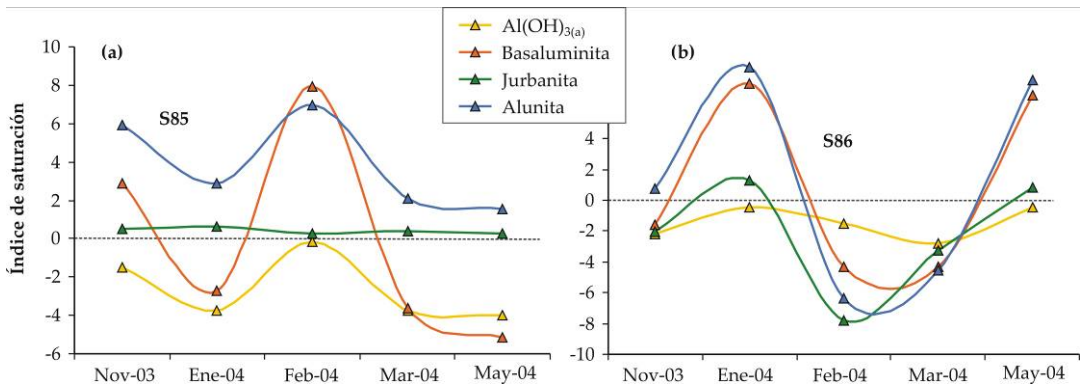


Figura IV.3.23. Evolución temporal de los índices de saturación de las fases de Al en los puntos a) S85 y b) S86

3.4. CARGA CONTAMINANTE A LA CUENCA DEL ODIEL

En algunos de los arroyos que reciben directamente vertidos mineros se han realizado medidas de caudal usando un micromolinetete con lector digital (Figura III.7.1). Con este valor y las determinaciones analíticas se estimó la carga contaminante (C.C.) a partir de la ecuación IV.3.1, donde Q es el caudal medido y C la concentración del elemento *i* analizado:

$$C.C. \text{ (kg/día)} = Q \text{ (L/s)} * C_i \text{ (mg/L)} * 8.64 \times 10^{-2} \tag{IV.3.1}$$

En la cuenca del río Oraque las medidas fueron realizadas en los siguientes puntos:

- Arroyo Gonzalo (S58, figura V.1.3), que permite estimar la carga de contaminación aportada por la mina de Confesionarios a la rivera de la Pelada.
- Rivera de la Pelada (S59, figura V.1.3), estimando la carga contaminante aportada por la mina de Lomero Poyatos.
- Barranco de la Rondano (S62, figura V.1.6), donde se estima la carga de contaminación aportada por la mina Perrunal a la rivera del Tamujoso.
- Barranco de Aguas Agrias (S65, figura V.1.7), controlando la carga contaminante que aporta la mina de San Telmo a la rivera de la Panera.
- Rivera de Aguas Agrias (S76, figura V.1.11), que permite calcular el aporte de contaminación de los lixiviados de las minas de Tharsis al río Oraque.

El aporte contaminante es mucho mayor en el mes de febrero, debido a las intensas lluvias y son menores en los meses del estiaje (Tabla IV.3.5). Los mayores aportes proceden de los lixiviados de las minas de San Telmo y Tharsis. Destacan los valores máximos calculados en febrero de 2004 de 99 t/día de sulfatos, 4 t/día de Al y 6 kg/día de Cd aportados por la mina de San Telmo a la rivera de la Panera, las 19 t/día de Fe, 697 kg/día de Cu, 97 kg/día de As, 46 kg/día de Co y 17 kg/día de Ni aportados por la mina de Tharsis.

A partir de los valores diarios calculados se puede realizar una extrapolación de la carga de contaminación que el río Oraque soporta anualmente, siendo aproximadamente de 25800 t de sulfatos, 470 t de Zn, 1100 t de Al, 3190 t de Fe, 155 t de Cu, 219 t de Mn, etc. Este cálculo es una mera aproximación, ya que para una estimación más precisa sería necesario una mayor cantidad de datos (Olías et al., 2006).

En la cuenca del río Meca se ha determinado la carga contaminante en los puntos:

- Arroyo de Valdeoscuro (S78, figura V.1.18) controlando los lixiviados de los depósitos de Vulcano y Cantareras (minas de Tharsis) a la rivera del Meca.
- Arroyo de los Agustanos (S80, figura V.1.18) calculando la carga contaminante aportada por los lixiviados de las minas de Tharsis y La Lapilla a la rivera del Meca.
- Arroyo del Saucito (S82, figura V.1.19), que permite estimar la carga de contaminación aportada por las escombreras de los depósitos Vulcano y Cantareras (minas de Tharsis) a la rivera de la Dehesa del Boyal.

Igual que en el caso anterior, el aporte contaminante es mucho mayor en el mes de febrero y menores en los meses del estiaje (Tabla IV.3.6). Con mucha diferencia los mayores aportes proceden de los lixiviados de la minas de La Lapilla y Tharsis. Entre los elementos contaminantes destacan los valores máximos calculados en febrero de 2004 de 81 t/día de sulfatos, 6 t/día de Al, 79 kg/día de Co, 12 t/día de Fe, 990 kg/día de Cu, 45 kg/día de As y 26 kg/día de Ni aportados por la mina de La Lapilla al río Meca a través del arroyo de los Agustanos.

Tabla IV.3.5. Carga contaminante en la cuenca del Oraque

	SO4	Zn	Al	Fe	Cu	Mn	As	Cd	Co	Cr	Ni	Pb	Sb	Sn
	kg/día						g/día							
Mina de Confesionarios a la rivera de la Pelada														
nov-03	3773	4.72	174	470	2.16	10.4		182	1003	35.6	178			
ene-04	5197	0.88	291	1217	1.08	8.67	168	105	1399	25.3	85.2	227	186	
feb-04	24693		1637	4761		64			4838					
mar-04	4918		278	870	1.06	14.5		87.3	1235		31.5			
may-04	1786	0.51	97.9	512	0.47	2.88	20.3	49.1	430	13.6	25.4	53.8	38.2	28.4
jun-04	23.3	0.01	1.44	3.54		0.07	0.39	0.35	6.12	0.23	0.64	0.81	0.57	0.36
Promedio	6732	1.53	413	1306	1.19	16.8	62.9	84.8	1485	18.7	64.15	93.9	74.9	14.4
Mina de Lomero Poyatos a la rivera de la Pelada														
nov-03	2239	19.9	74.4	90.5	6.87	8.12		201	281	34.9	167	3023		
ene-04	726	4.16	19	17.1	0.74	2.15	13.7		36.9			157		
feb-04	16067	85.3	699	1174		41.5	5950					1388		
mar-04	492	1.31	14.5	8.71	0.58	1.69								
may-04	685	4.66	16.4	6.67	0.74	2.27			15.7			80.9	14	
jun-04	71.8	0.52	1.65	0.4	0.07	0.28		0.72	3.48	0.56	2.42	4.59	0.74	0.31
Promedio	3380	19.3	137	216.2	1.8	9.34	2982	101	84.27	17.7	84.71	931	7.37	0.31
Mina Perrunal al arroyo del Tamujoso														
nov-03	369	1.78	10.8	58.8	1.99	4.12	375	18.7	105	5.63	94.5	618		
ene-04	708	4.31	27.6	158	2.8	7.84	61.6	23.8	129	3.39	99.5	35	23.4	
feb-04	820	4.69	39.3	149	2.67	10.4	49.2		133		116	10.2		
mar-04	1075	5.56	41.9	210	2.88	12.6	27	34	176	1.51	142	19.5	6.09	4.67
may-04	1376	7.3	44	332	2.97	14.6	17.5	48.1	208	5.34	158	39.1	24	17.2
jun-04	160	0.95	4.87	33	0.35	1.65	2	5	26.4	1.05	20.7	6.53	4.16	2.13
Promedio	751.3	4.1	28.1	156.8	2.28	8.54	88.72	25.9	129.6	3.38	105.1	121	14.4	8
Mina de San Telmo a la rivera de la Panera														
nov-03	12470	223	394	751	87.7	100		859	2856	91.6	1653	5315		
ene-04	27172	585	1173	2135	202	284	577	1483	7497	267	4742	1138	848	
feb-04	99225	2240	4175	7879	854	1162	10846	6159	28463		12324	4021	1308	
mar-04	8924	166	357	546	54.5	92.9	134	448	1980	36.7	1151	175	31.7	48
may-04	12560	257	425	963	87	115	33.8	609	2770	85.2	1548	357	212	104
jun-04	4197	93.2	126	529	35	32.7	24.5	194	1115	39.9	685	167	109	51.9
Promedio	27425	594	1108	2134	220	298	2323	1625	7447	104	3684	1862	502	68
Minas de Tharsis al río Oraque														
nov-03	35315	532	1266	3039	167	291	10301	2432	17867	519	12887	2961		
ene-04	20333	464	855	2247	108	191	5733	1069	14076	360	9224	847	603	44.2
feb-04	90141	2133	3849	19098	697	713	97154	4020	45653		17344	2760		
mar-04	21775	394	999	2445	114	193	6752	1160	11989	341	8109	463	193	119
may-04	12484	222	488	1567	53.8	100	2070	647	6205	157	3934	339	229	127
jun-04	14001	280	476	1240	55.4	124	368	662	8809	148	6054	562	369	145
Promedio	32342	671	1322	4939	199	269	20396	1665	17433	305	9592	1322	349	109

Tabla IV.3.6. Carga contaminante en la cuenca del Meca

	SO4	Zn	Al	Fe	Cu	Mn	As	Cd	Co	Cr	Ni	Pb	Sb	Sn
	kg/día						g/día							
Minas de Tharsis a la rivera del Meca														
nov-03	433	1.99	25	17.1	7.01	3.32	28.6	18.3	258	10.2	125	493	2.21	
ene-04	10980	28.8	575	1620	273	50	2965	174	6744	360	2234	1031	300	
feb-04	2033	6.61	162	137	33	16.6	87.4		1089		408	127		
mar-04	1372	3.43	80.7	152	26.2	8.93	209	21.7	818	45.3	311	108	5.64	7.73
may-04	590	2.11	32.8	42	10.6	4.11	26.5	5.91	348	19.4	144	50.4	13.5	6.48
Promedio	3082	8.59	175	393.6	70	16.6	663.3	55	1851	109	644.4	362	80.3	7.11
Mina de La Lapilla a la rivera del Meca														
nov-03	9168	195	551	740	93	86.4	1233	672	7626	231	3309	1001	19.3	
ene-04	9705	223	535	1298	98.1	83	4838	569	7603	270	3069	429	373	
feb-04	80756	2562	5816	12197	991	850	45194	5650	78939	1848	26228	4195	2057	588
mar-04	9830	214	662	1074	85.5	108	1831	546	7955	251	3438	169	93.3	54.4
may-04	4758	109	256	540	42.6	45.1	599	255	3753	116	1637	160	110	56.9
jun-04	6289	149	353	740	55.5	64.7	660	389	5334	160	2493	247	180	85.6
Promedio	20084	575	1362	2765	228	206	9059	1347	18535	479	6696	1034	472	196
Mina de Tharsis a la rivera de la Dehesa Boyal														
nov-03	640	6.27	38.6	11.3	5.7	11.6		51.8	499	7.28	263	1750		
ene-04	2495	17.4	176	129	28.9	37.3	59.5	94.8	1436	34.4	843	248	67.6	8.03
feb-04	10446	106	809	718	93.5	190	343	277	8921		3951	461	145	
mar-04	936	5.52	72.6	38.6	9.56	16.1		33.9	576		324	57.8		
may-04	813	7.49	61.5	24.5	8.78	14.8		44.5	597	9.62	337	59.4	20.7	8.18
Promedio	3066	28.5	232	184.3	29.3	54	201.3	100	2406	17.1	1144	515	77.8	8.11

Se estima que el río Meca soporta una cantidad anual de contaminación de aproximadamente 9575 t de sulfatos, 224 t de Zn, 646 t de Al, 1220 t de Fe, 119 t de Cu, 101 t de Mn, etc.

En cuanto a la subcuenca del río Odiel, los cálculos fueron realizados en los siguientes puntos:

- Arroyo de los Coladeros (S38, figura V.1.39), donde se estima la carga de contaminación aportada por las minas del Buitrón.
- Arroyo del Batán (S42, figura V.1.39), se controla el aporte contaminante de las balsas de Almagrera.
- Barranco de Aguas Agrias (S46, figura V.1.44), permite estimar el aporte contaminante de la mina Campanario.
- Arroyo Galaparosa (S54, figura V.1.46), donde se cuantifica la carga contaminante de la mina de La Torerera.
- Arroyo Agrio (S14, figura V.1.33), permite evaluar la carga de contaminación aportada por la red de lixiviados de las minas de Riotinto.

- Rivera Seca (S16, figura V.1.36), se evalúa la carga contaminante aportada por la mina Angostura.
- Rivera Escalada (S19, figura V.1.36), donde se estima el aporte de contaminación procedente de la mina San Miguel.

Tabla IV.3.7. Carga contaminante en la cuenca del Odiel

	SO4	Zn	Al	Fe	Cu	Mn	As	Cd	Co	Cr	Ni	Pb	Sb	Sn
	kg/día						g/día							
Mina del Buitrón a la rivera del Villar														
nov-03	8058	139	192	402	93.7	40.9		820	3336		1192	8087		
ene-04	6787	143	298	571	104	39.6	111	404	3462		708	611		
feb-04	6078	94.2	44.1	539	76.9	36.7		278	2577		305			
mar-04	4902	82.7	177	113	71.9	31.4		263	2299		487	349		
may-04	5984	106	235	182	104	35.7		164	3132		577	1079	113	
jun-04	1032	23.1	39.8	110	20.1	5.27	29.3	64.3	572	15.9	94.8	123	15	10.5
Promedio	5474	98.0	164	320	78.4	31.6	70.2	332	2563	15.9	561	2050	64	10.5
Balsas de Almagrera al río Odiel														
nov-03	13494	105	43.7	175	23.1	45.8	1935	329	943	353	402	39963		
ene-04	33776	1071	588	2533	131	626	9657	1762	8620	4399	3222	10625	937	
feb-04	101445	4026	2740	11730	498	2054	52547	5161	30666	18143	7348	31160	759	
mar-04	312363	687	532	175	90.8	472	2968	3782	13185	1528	7470	51114	29077	2057
may-04	10790	92.4	7.17	4.48		86.1		56.6	420	34.2	358	316	203	
jun-04	24307	615	247	1108	16	667	222	617	7043	566	3981	1524	631	171
Promedio	82696	1099	693	2621	152	658	13466	1951	10146	4171	3797	22450	6321	1114
Mina de Campanario al río Odiel														
nov-03	2099	26.9	32.8	46	3.84	21.7		156	415		463	896		
ene-04	1252	22	24.4	100	1.68	15.9	159		164		230	47.8	38.2	
feb-04	929	15.2	17.5	105	1.32	9.49	560				61.4	106		
mar-04	1867	21.5	41.5	60.5	3.57	20.2	101	24.4	257		304			
may-04	2356	32.9	55.2	118	3.51	23.6		14.3	327	8.83	414	152	48.9	
Promedio	1701	23.7	34.3	85.9	2.8	18	273	65	291	8.8	294	300	44	
Mina La Torerera al río Odiel														
ene-04	3434	61.7	50.8	85.2	9.69	61.8			882		1178			
feb-04	8908	105	32.7	235	28	153		175	2263		2646			
mar-04	25423	367	417	570	91.3	481		569	7103		9026			
may-04	36056	602	1065	1428	154	657		304	11149		13575	1303	765	
Promedio	18455	284	391	580	70.7	338		349	5349		6606	1303	765	

- Arroyo Monte Romero (S26, figura V.1.37), evaluando la carga contaminante de los lixiviados de las balsas de Cueva de Mora.
- Barranco del Herrerito (S30, figura V.1.36), se cuantifica la carga de contaminación aportada por la mina Aguas Teñidas Vieja.
- Barranco de Majofre (S32, figura V.1.36) donde se evalúa el aporte contaminante de la mina de la Zarza.

Tabla IV.3.7 cont. Carga contaminante en la cuenca del Odiel

	SO4	Zn	Al	Fe	Cu	Mn	As	Cd	Co	Cr	Ni	Pb	Sb	Sn
	kg/día						g/día							
Minas de Ríotinto al río Odiel														
nov-03	64937	970	3898	2270	603	676	2034	6028	24200	522	12510	6966		
ene-04	91197	1470	5356	4237	803	1038	3523	7297	41725	657	21309	5905	4123	
feb-04	781224	12111	58132	24911	9706	8575	16902	63630	328352		126235	32496	11527	
mar-04	134395	1869	8802	5323	1016	1960	2854	9441	50501	791	27788	4348	2738	1454
may-04	107394	1579	6398	4252	835	1167	96.5	6692	39027	551	19519	3345	2345	984
jun-04	64347	1387	3771	3079	584	825		4435	34487	480	16255	3484	2340	746
Promedio	207249	3231	14393	7345	2258	2374	5082	16254	86382	600	37269	9424	4615	1061
Mina Angostura al río Odiel														
nov-03	864	15.9		19.6	6.08	3.51		437	547		370			
ene-04	66.7		2.7		0.38	0.17			16.5					
feb-04	14386		441	130										
mar-04	537		13.2	5.37	2.3				74.4					
may-04	454	1.27	24.7	0.47	2.79	1.23			115		20.6	17		
Promedio	3262	8.59	120	38.9	2.89	1.64		437	188		195	17		
Mina de San Miguel al río Odiel														
nov-03	3266	52.9		170	15.5	16.6		1327	1617		1184			
ene-04	1554	2.57	7.93	18		5.6			140					
feb-04	22654		290	3028	51.7	91.4			1633					
mar-04	2038		11.3	97.7		8.34								
may-04	1458	1.78	14.8	7.43		6.83						65.3		
jun-04	438	1.6	7.81	17.6	0.74	3.23			79.2		47.7	33		
Promedio	5235	14.7	66.4	556	22.6	22		1327	867		616	49.2		
Mina Cueva de la Mora al embalse del Olivargas														
nov-03	1245	99.7	32.3	51.4	6.11	13.8		258	426	21.1	350	3940		
ene-04	1132	140	42.3	82.1	3.37	14	19.7	213	310		311	87.7		7.36
feb-04	9168	565	246	297	55.8	110						5623		
mar-04	2228	224	78.2	121	7.93	28.7	26.2	371	552		576	445		
may-04	1197	121	32.4	81.1	2.8	12.1		175	323	5.24	301	106	21.4	6.63
jun-04	587	68.5	14.7	39.7	1.19	6.3	4.99	94.6	189	4.64	172	63.9	17	5.85
Promedio	2593	203	74.3	112.1	12.9	30.8	17.0	222	360	10.3	342	1711	19.2	6.61
Mina Aguas Teñidas al embalse del Olivargas														
nov-03	246	11.2	10.1	20.1	2.66	1.11		47.7	20.2	6.61	31	702		
ene-04	256	14.4	13.1	23.5	2.87	1.23	12.8	48.3	7.5	6.2	25	43.6	7.36	
feb-04	4139	217	172	712	57	15	474	529				874		
mar-04	184	8.49	8.55	15.4	1.73	0.98	7.96	28.8	7.89	4.32	18.2	32.2	1.99	2.83
may-04	100	5.11	4.28	8.31	0.95	0.5	1.4	16	4.29	2.28	9.95	17	1.95	0.93
jun-04	28.2	1.26	1.01	0.99	0.22	0.14		4	1.3	0.5	2.77	9.64	0.65	0.22
Promedio	826	42.9	34.8	130	10.91	3.16	124	112	8.24	3.98	17.4	280	2.99	1.33
Mina La Zarza a la rivera del Olivargas														
nov-03	3938	22	112	493	10.1	41.3		183	732	22.1	581			
ene-04	2632	20.6	115	268	14.9	66.6	380	68.4	939	28.4	921	160	60.9	6.46
feb-04	13206	96	694	2390	76	109	11074	359	3141	125	2743	2347	452	140
mar-04	2627	15.7	124	331	13.7	46	708	58.4	769	22.7	787	114		
may-04	2459	19.7	82.8	239	13.1	51.2	238	50.7	903	28	899	145	51.2	18.2
jun-04	462	4.36	17.3	22.6	2.46	11.3		6.7	195	4.62	195	30.8		3.67
Promedio	4221	29.7	191	624	21.7	54.2	3100	121	1113	38.5	1021	559	188	42.1

Entre los elementos contaminantes destacan los aportes máximos de 780 t/día de sulfatos, 12 t/día de Zn, 25 t/día de Fe, 10 t/día de Cu, 330 kg/día de Co y 126 kg de Ni por las minas de Riotinto (Tabla IV.3.7). Otros valores máximos de elementos altamente tóxicos que han sido estimados son los 53 kg/día de As, 18 kg/día de Cr, 51 kg/día de Pb y 29 kg/día de Sb, aportados por los lixiviados de las balsas de Almagrera.

Calculando el valor promedio diario, se estima que en la subcuenca del Odiel se vierte una cantidad anual aproximada de 121000 t de sulfatos, 1800 t de Zn, 5900 t de Al, 4500 t de Fe, 960 t de Cu, 1300 t de Mn, etc.

A partir de los resultados obtenidos en las tres subcuencas podemos estimar la carga contaminante recibida por toda la cuenca de aproximadamente 151000 t/año de sulfatos, 9000 t/año de Fe, 7000 t/año de Al, 19 t/año de As, etc. (Tabla IV.3.8).

Tabla IV.3.8. Estimación de la carga de elementos contaminantes aportada a la cuenca del Odiel por las minas estudiadas y comparación con la carga al estuario

	nov-03	ene-04	feb-04	mar-04	may-04	jun-04	promedio	Minas estudiadas	Gibraleón(*)
								(t/año)	
SO ₄ (t/día)	163	219	1286	536	167	116	415	151319	147213
Zn (t/día)	2	4	24	4	3	3	7	2453	2612
Al (t/día)	7	10	80	13	8	5	21	7485	4557
Fe (t/día)	9	17	90	12	9	7	24	8743	2847
Cu (t/día)	1	2	13	2	1	1	3	1197	1252
Mn (t/día)	1	3	14	3	2	2	4	1523	1452
As(kg/día)	16	28	241	16	3	1	51	19	23.1
Cd(kg/día)	14	13	86	17	9	6	24	9	7.1
Co(kg/día)	63	95	537	99	59	58	152	55	62.5
Cr(kg/día)	2	6	20	3	1	1	6	2	
Ni(kg/día)	36	48	200	60	30	30	67	25	33.9
Pb (kg/día)	76	22	86	57	6	6	42	15	11.8
Sb (kg/día)	0.02	7.6	16	32	3.4	3.7	11	4	
Sn (kg/día)		0.07	0.7	3.7	1.4	1.2	1.4	0.5	

(*): Olías et al., 2006

Esta estimación está infravalorada ya que en el cálculo no han sido incluidos gran cantidad de lixiviados mineros de los que no se tienen los datos de caudal o concentración de elementos. No obstante, si comparamos los resultados de esta estimación con los de Olías et al. (2006) correspondientes a la carga media anual de contaminación aportada al estuario de Huelva por el río Odiel en Gibraleón, se observa que para muchos elementos los resultados son similares. Las mayores diferencias se observan para el Fe debido probablemente a la precipitación de este elemento en los cauces de los ríos y arroyos.

3.5. CONCLUSIONES

A partir del trabajo realizado en este tercer apartado de resultados se pueden derivar las siguientes conclusiones:

- Las variaciones estacionales en cuanto a propiedades físico químicas y composición química que presentan los arroyos de la cuenca del Odiel están controladas fuertemente por las precipitaciones que producen una dilución de los contaminantes.
- A lo largo del estiaje los niveles de contaminantes se incrementan debido a la menor dilución, pues la mayoría de los arroyos no afectados se seca mientras que en las escombreras y galerías se siguen emitiendo lixiviados ácidos. No obstante, se observan algunas diferencias entre elementos más conservativos, como sulfatos, Mg y Li que sufren un incremento muy fuerte y otros como el Fe cuya concentración aumenta en menor grado, pues precipita intensamente durante el verano.
- Las primeras lluvias después del verano no provocan efectos de dilución. Por el contrario, se observa un aumento en las concentraciones de elementos tóxicos debido al lavado de sales solubles evaporíticas formadas en los cauces de los arroyos durante la época del estiaje.
- En los arroyos no afectados también se detecta un incremento del contenido en sulfatos y una disminución de pH tras las primeras lluvias del otoño, probablemente debido al lavado de los productos de oxidación de pequeñas cantidades de sulfuros (acid rock drainage).
- Debido a la influencia del pH sobre las fases minerales de Fe, los cambios estacionales provocan que la ratio Metal/Fe en los arroyos afectados evolucionen de manera diferente según el grado de contaminación que presente. En época de estiaje, la ratio Metal/Fe aumenta debido a la intensa precipitación de Fe. Por el contrario, en los arroyos con mayores niveles de contaminación próximos a las zonas mineras, la ratio Metal/Fe disminuye debido probablemente al incremento de la oxidación de la pirita por la mayor actividad bacteriana, en comparación a otros sulfuros metálicos.
- En invierno, la schwertmannita es más estable en las zonas más bajas del río, mientras que en verano lo es en las zonas más altas. La sobresaturación en ferrihidrita solo se observa en la parte más baja del río en los meses húmedos.
- El mayor aporte de contaminantes que recibe la cuenca del Odiel procede del Distrito Minero de Riotinto (7 t/día de Fe y 14 t/día de Al), seguido del Distrito Minero de Tharsis (5 t/día de Fe y 1.3 t/día de Al), las minas de Almagrera (2,6 t/día de Fe y 0,7 t/día de Al), y mina de San Telmo (2,1 t/día de Fe y 1,1 t/día de Al). En conjunto se estima que la cuenca del río Odiel recibe anualmente 8700 t de Fe, 7500 t de Al, 2500 t de Zn, 1500 t de Mn, 1200 t de Cu y cantidades bastante menores del resto de elementos tóxicos.

4. ESPECIES DE ARSÉNICO EN LOS CURSOS AFECTADOS POR DRENAJES ÁCIDOS DE MINA

4.1. INTRODUCCIÓN

Los niveles de arsénico en aguas de lagos y ríos no contaminados se encuentran en concentraciones en general inferiores a 0.5 µg/L, siendo el As(V) la única especie presente. Sin embargo, las actividades antropogénicas pueden aumentar considerablemente ese valor, como ocurre por la actividad minera (Cullen y Reimer, 1989). Debido a los efectos tóxicos y crónicos del As, los organismos reguladores recomendaron en 1993 reducir la concentración máxima permitida de As en aguas de consumo humano de 50 a 10 µg/L (WHO, 2004). Según la tabla IV.2.5 del apartado 2 de este capítulo de resultados, la concentración media de As analizada en los arroyos afectados de la cuenca del Odiel es de 0.2 mg/L, encontrándose máximos de hasta 7.5 mg/L.

El objetivo de este capítulo es realizar un estudio de la distribución de las especies inorgánicas disueltas de arsénico en algunos de los arroyos afectados por AMD de la cuenca de los ríos Odiel y Tinto y analizar las diferencias que pudieran existir entre ambos sistemas. Además, se intentará elucidar los procesos que intervienen en la distribución de estas especies, para lo cual es imprescindible estudiar paralelamente las especies de Fe disueltas, ya que la especiación de arsénico se encuentra muy influenciada por la hidroquímica del hierro, especialmente en condiciones ácidas (Bednar et al., 2005). Con este fin se realizaron diferentes experiencias entre los años 2003 y 2006. Estas consistieron tanto en el análisis de las especies de Fe y As en algunos puntos seleccionados, como en un seguimiento de la evolución de estas especies a lo largo de un intervalo de tiempo de 24 horas.

4.1.1. Hidroquímica de las especies de arsénico

El arsénico es un metaloide que forma oxianiones en un gran rango de pH y en condiciones tanto oxidantes como reductoras. En el medio natural el arsénico puede encontrarse en diferentes estados de oxidación (-3, 0, +3 y +5) pero en aguas naturales las formas más frecuentes son las inorgánicas como oxianiones de arsenito trivalente (As³⁺) o arsenato pentavalente (As⁵⁺). Las formas orgánicas del arsénico pueden ser originadas por la actividad biológica y estar presentes en aguas superficiales, pero su concentración rara vez es cuantitativamente importante. Las especies orgánicas de arsénico encontradas en nuestro área de estudio han sido las metiladas monometil arsónico y dimetil arsínico, pero en muy baja concentración con respecto a las inorgánicas (Sánchez-Rodas et al., 2005).

El potencial rédox y el pH son los principales factores que controlan la especiación del

arsénico. El As(V) en los medios hídricos aparece como H_3AsO_4 y sus correspondientes productos de disociación ($H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$ y AsO_4^{3-}). El As(III) aparece como H_3AsO_3 y sus correspondientes productos de disociación ($H_2AsO_3^-$, $HAsO_3^{2-}$ y AsO_3^{3-}). Sin tener en cuenta otros factores como contenido en materia orgánica, en condiciones oxidantes el estado As(V) predomina sobre As(III), encontrándose fundamentalmente como $H_2AsO_4^-$ a valores de pH inferiores a 7, mientras que a pH más alto, la especie dominante es $HAsO_4^{2-}$. En condiciones de extrema acidez, la especie dominante será H_3AsO_4 , mientras que en condiciones de extrema alcalinidad, la especie dominante será AsO_4^{3-} (Figura IV.4.1).

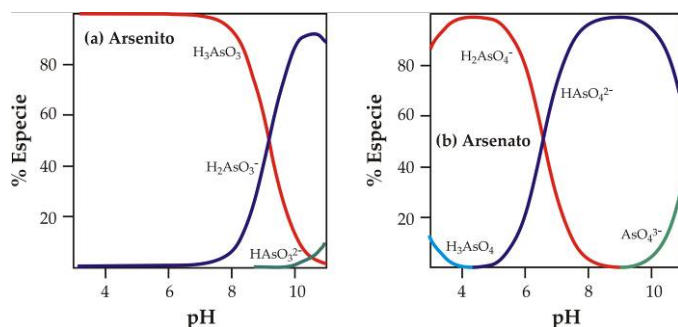


Figura IV.4.1. Especies de As(V) y As(III) en función del pH (Smedley y Kinniburgh, 2002).

Las fuentes más frecuentes de arsénico asociadas a la actividad minera proceden de la hidrólisis de minerales como arsenopirita ($FeAsS$), oropimente (As_2S_3), rejalgar (AsS), piritas arsenicales y oxihidróxidos de Fe ricos en arsénico (Nordstrom, 2002). El arsénico en nuestra área de estudio procede fundamentalmente de la oxidación en medio ácido de piritas arsenicales, en las que hasta un 0.4 % de As entra en la estructura de la pirita reemplazando al S, así como de la oxidación de otros minerales minoritarios ricos en As asociados a los yacimientos de sulfuros masivos de la FPI, como la arsenopirita (Pinedo Vara, 1963).

La arsenopirita se oxida en medio acuoso por la acción del oxígeno, originando As(III) en forma de H_3AsO_3 según la reacción IV.4.1 (Walker et al., 2006):

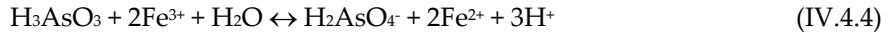
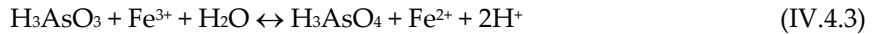


Este As(III) producido en la reacción puede oxidarse a As(V) en condiciones oxidantes según la ecuación IV.4.2 (Walker et al., 2006), de manera que a $pH < 7$ la especie oxidada será $H_2AsO_4^-$ (Figura IV.4.2).



No obstante, la hipótesis más extendida entre los investigadores es la oxidación de la arsenopirita por Fe(III) originando la especie trivalente del arsénico, la cual a su vez también es oxidada por oxígeno según la reacción IV.4.2 y por Fe(III) según la reacción IV.4.3 (Wiertz

et al., 2006) o la reacción IV.4.4 (Bednar et al., 2005):



A pesar de que la oxidación de la arsenopirita y de la especie As(III) por O₂ o por Fe(III) es termodinámicamente posible, estas reacciones son relativamente lentas. Se ha estimado que el orden de reacción de la arsenopirita por Fe(III) se encuentra en un rango entre 0.41 (Yunmei et al., 2004) y 0.98 (Rimstidt et al., 1994). No obstante, son muchos los trabajos que demuestran que en los medios acuáticos afectados por drenajes ácidos de mina, la oxidación del As(III) se produce relativamente rápida. Algunos autores han estudiado la acción del Mn(IV) como oxidante del As(III), siendo esta reacción mucho más rápida que con Fe(III) (Driehaus et al., 1995; Daus et al., 2000).

Trabajos actuales explican que la cinética de la reacción de oxidación del As(III) por el Fe(III) está catalizada por bacterias tales como la *Acidithiobacillus Ferrooxidans*, siempre y cuando haya presencia de pirita ya que estos procesos de oxidación ocurren en su superficie. Estos trabajos postulan que el mecanismo de la oxidación del As(III) es un conjunto de procesos en los que está involucrado tanto la geoquímica del Fe como la actividad biológica (Wiertz et al., 2006). Este mecanismo, resumido en la figura IV.4.2, indica que sobre la superficie de la pirita el Fe(III) es reducido fácilmente sobre el sitio catódico, mientras que en el sitio anódico dos reacciones tienen lugar: (a) la oxidación de la pirita y (b) la oxidación del As(III). En presencia de bacterias este Fe(II) vuelve a ser oxidado (c) con lo que las condiciones oxidantes se mantienen. En este estudio se ha estimado la ratio de la oxidación del As(III), de manera que a 30°C y en presencia de la *A. Ferrooxidans*, se oxidan 4.2 moles de pirita por cada mol de H₂AsO₃ oxidado.

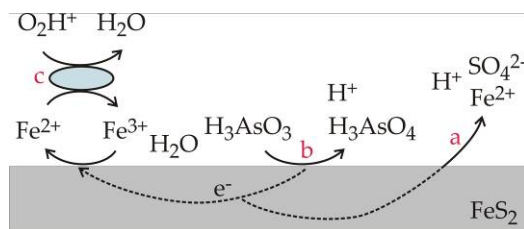


Figura IV.4.2. Mecanismos de oxidación del As(III) en presencia de pirita y microorganismos: (a): disolución anódica de la pirita; (b): oxidación del As(III); (c): Oxidación bacteriana del Fe(II). Modificado de Wiertz et al. (2006).

Todos estos estudios hasta ahora resumidos evidencian que la especiación del As está controlada fundamentalmente por el pH, el potencial redox e indirectamente por la movilidad de las especies del Fe (Bednar et al., 2005).

4.1.2. Comparación entre los ríos Tinto y Odiel

El río Tinto posee una cuenca de drenaje de 1646 km² (1.4 veces menor que la cuenca del Odiel), y un mayor grado de contaminación minera (Olías et al., 2006). El río Odiel tiene su origen en las cumbres de la Sierra de Aracena (Figura IV.4.3) con unos niveles de calidad propios de aguas sin contaminación. El río Tinto por el contrario nace en las escombreras de Peña del Hierro (Figura IV.4.4), y desde su origen sus aguas presentan un pH<2 y elevadas concentraciones de iones disueltos. Además se puede observar gran cantidad de material pirítico diseminado de grano muy fino en el fondo de su cauce procedente del material transportado por las escombreras de las que nace, y de otras que hay directamente sobre él (como las de Nerva y las de Zarandas).



Figura IV.4.3.
Nacimiento del
río Odiel



Figura IV.4.4.
Nacimiento del
río Tinto

Este material pirítico, el cual se encuentra incluso en el fondo del río a la altura de la localidad de Berrocal (punto T5, figura III.1.3), origina una constante contaminación debido a la oxidación in situ en el propio cauce del río. Por otro lado, el río Tinto solo recibe aportes

importantes de la riera del Jarama, del río Corumbel, de la riera de Nicoba y del arroyo Candón, por lo que los procesos de dilución son de poca trascendencia.

Excepto en el caso eventual de fuertes lluvias en donde los procesos de dilución tomen relevancia, las aguas de los ríos Tinto y Odiel antes de su desembocadura en el Océano Atlántico, mantienen un pH constante en torno a 2.8 en el Tinto y de 3.6 en el Odiel (Cánovas et al., 2005; 2007). Estos valores han sido obtenidos a partir de los muestreos sistemáticos semanales que se llevan realizando desde febrero de 2002 (Figura IV.4.5), en el río Tinto a la altura de la localidad de Niebla, y en el río Odiel a la altura de la localidad de Gibraleón.

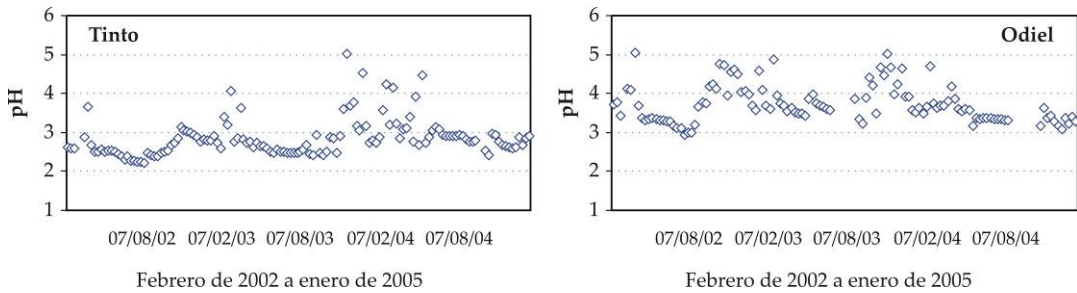


Figura IV.4.5. Evolución del pH en el río Tinto a la altura de la localidad de Niebla, y en el río Odiel a la altura de la localidad de Gibraleón durante el periodo comprendido entre febrero de 2002 y enero de 2005. (n=138 en ambos casos).

4.2. RESULTADOS

Los estadísticos de las 68 muestras tomadas para el análisis de As en la cuenca del Odiel y las 23 muestras tomadas en el Tinto se recogen en la tabla IV.4.1. Según estas muestras, el río Tinto presenta 18 veces más Fe, 6 veces más sulfatos y As, 5 veces más Pb, 4 veces más Co y Cr, 3 veces más Al y Sn y el doble de Cu y Mn que el Odiel, mientras que posee aproximadamente la misma concentración de Ni. El Odiel solo supera al Tinto en la concentración de Zn. No obstante, a pesar de la alta concentración de metales y metaloides tóxicos de las aguas del río Tinto, el río Odiel es el que aporta mayor carga de elementos nocivos a la ría de Huelva (Olías et al., 2006). En relación a este hecho, es importante discernir qué especie de arsénico es más frecuente en estos sistemas y cual llega con más facilidad al estuario, ya que la especie trivalente es del orden de 60 veces más tóxica que la pentavalente (Bottomley, 1984; Hunter et al., 1998). Aunque la concentración de As total en el río Tinto (2 mg/L de media y 13 mg/L de máxima) es mayor que en el Odiel (0.3 mg/L de media y 3.2 mg/L de máxima), la distribución de las especies no es la misma en ambos ríos, ya que del total de arsénico disuelto en el Tinto el As(III) sólo representa el 0.5%, mientras que en el Odiel supone el 9% (Tabla IV.4.1).

Tabla IV.4.1. Estadísticos medios de las muestra analizadas en la cuenca del Odiel y río Tinto

	Odiel (n=68)				Tinto (n=23)			
	Media	Máximo	Mínimo	D.E.	Media	Máximo	Mínimo	D.E.
pH	3.16	5.28	2.17	0.59	2.44	3.10	1.45	0.43
Eh (mV)	665	767	440	73.4	691	806	575	65.8
CE (µS/cm)	3973	16150	434	3709	9375	27020	1296	7879
OD (mg/L)	8.33	12.0	1.50	2.30	10.5	12.0	7.91	1.57
T (°C)	19.93	34.20	9.10	5.53	24.13	35.50	14.50	6.53
As _T (µg/L)	307	3217	<l.d.	679	1974	12849	<l.d.	3161
As(III) (µg/L)	26.4	621	<l.d.	95.7	10.2	151	<l.d.	31.7
As(V) (µg/L)	281	2794	<l.d.	617	1964	12849	<l.d.	3158
Fe _T (mg/L)	279	1779	0.95	480	5009	28300	7.60	8301
Fe (II) (mg/L)	76.2	1150	0.89	204	211	1471	0.90	399
Fe(III) (mg/L)	203	1702	<l.d.	374	4797	27785	<l.d.	8098
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	3590	21613	327	4622	23178	114322	538	34112
Al (mg/L)	185	882	8.19	225	574	2885	32.7	785
Cd (µg/L)	245	1209	<l.d.	293	544	2913	<l.d.	750
Co (µg/L)	1592	11975	89.0	2343	5974	24248	201	6837
Cr (µg/L)	31.9	200	<l.d.	53.2	128	525	1.57	162
Cu (mg/L)	20.2	129	0.28	29.4	49.1	229	0.37	58.8
Mn (mg/L)	36.3	201	2.43	43.3	67.8	230	5.52	63.9
Ni (µg/L)	946	8305	23.0	1536	1057	4472	59.3	1003
Pb (µg/L)	111	988	<l.d.	162	527	2719	19.8	650
Sn (µg/L)	67.9	1019	<l.d.	163	172	1258	<l.d.	344
Zn (mg/L)	99.9	466	1.20	134	69.6	215	7.01	63.7

D.E.: desviación estándar; CE: conductividad eléctrica; OD: oxígeno disuelto

Mediante un código de colores y símbolos, se ha representado la concentración media de las especies de As en los diferentes puntos de muestreo (Figura IV.4.6). Las mayores concentraciones de As se encuentran en los cursos de agua más cercanos a las instalaciones mineras, como es el caso de las muestras tomadas de los lixiviados de las minas de Tinto Santa Rosa (S40), Tharsis (S76) y Peña del Hierro (T3). A medida que los cursos de agua están más alejados de los focos contaminantes, la concentración de las dos especies de As disminuye. En el río Odiel, las cuencas más afectadas por arsénico son las del Meca y la subcuenca del Odiel, mientras que la del Oraque solo está contaminada en su último tramo por los aportes de las minas de Tharsis. En cambio el río Tinto presenta una fuerte contaminación por arsénico a lo largo de todo su recorrido.

Si representamos la relación entre pH y Eh de las muestras estudiadas y las comparamos con el diagrama de estabilidad de las especies acuosas de As en el sistema As-O₂-H₂O obtenemos la figura IV.4.7.

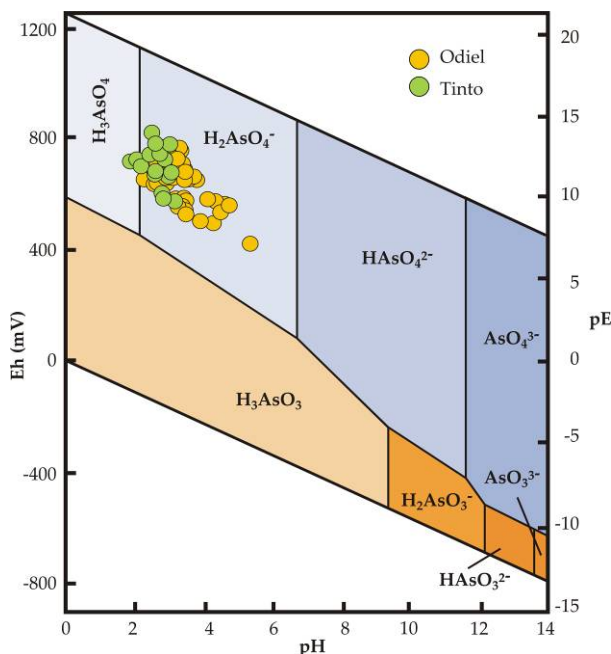


Figura IV.4.7. Especies de arsénico de las muestras estudiadas en el diagrama Eh-pH de especies acuosas de arsénico en el sistema As-O₂-H₂O a 25°C y 1 bar de presión total (Yan et al., 2000; Smedley y Kinniburgh, 2002).

Según las condiciones oxidantes de estos sistemas, la especie más estable es la pentavalente, que para la mayor parte de las muestras sería el oxianión $H_2AsO_4^-$ excepto para algunas muestras pertenecientes al Tinto en las que debido a su mayor potencial rédox y acidez, la especie más estable es la neutra H_3AsO_4 . Pero a pesar de que la especies más estables del arsénico en estos medios son las oxidadas de arseniato, también existen concentraciones menores de As(III).

4.2.1. Efectos del hierro sobre la especiación del arsénico

Teóricamente, la concentración de As total en un efluente minero debe aumentar exponencialmente con la concentración de oxidante, esto es, con la concentración de Fe (Yunmei et al., 2004). Según los datos obtenidos en nuestro estudio no existe una clara relación entre el contenido total de arsénico y de hierro, mientras que se observa como la ratio As(III)/(V) es mayor cuando aumenta el pH (Figura IV.4.8a). Con respecto a la

concentración de Mn, tampoco se observa una relación con la de arsénico. Por otro lado, la concentración de As(III) disminuye con la concentración de oxígeno disuelto en el agua (Figura IV.4.8b).

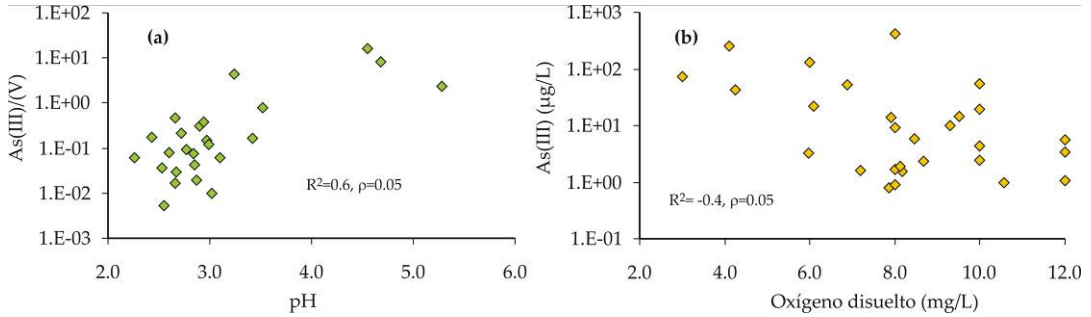


Figura IV.4.8. Relación entre el ratio As(III)/(V) y pH (a) y la concentración de As(III) y oxígeno disuelto (b) en las muestras estudiadas

Además, la proporción de As(III) disminuye exponencialmente con la concentración de Fe total (Figura IV.4.9a), al mismo tiempo que aumenta cuando lo hace la proporción de Fe(II) (Figura IV.4.9b). Estos resultados indican que la relación entre las especies de As está íntimamente relacionada con las propiedades físico-químicas del agua y con la concentración y solubilidad del Fe (Roussel et al., 2000; Daus et al., 2002).

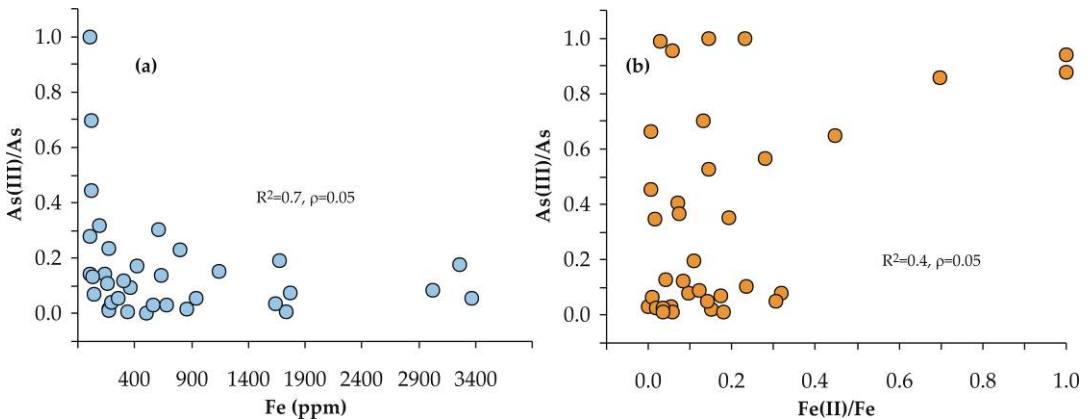


Figura IV.4.9. Relación entre la proporción de As(III) y (a) la concentración total de Fe y (b) la proporción de Fe(II).

La ratio Fe(II)/(III) aumenta al hacerlo el pH hasta un valor próximo a 3.5, a partir de donde disminuye ligeramente (Figura IV.4.10a). Además, esta relación disminuye con el contenido de Fe total disuelto (Figura IV.4.10b), lo que indica que las especies de Fe están fuertemente

gobernadas por los procesos de precipitación de los Oxihidróxidos. El arsénico en solución tiende a ser fuertemente adsorbido por este tipo de Oxihidróxidos debido a sus propiedades coloidales.

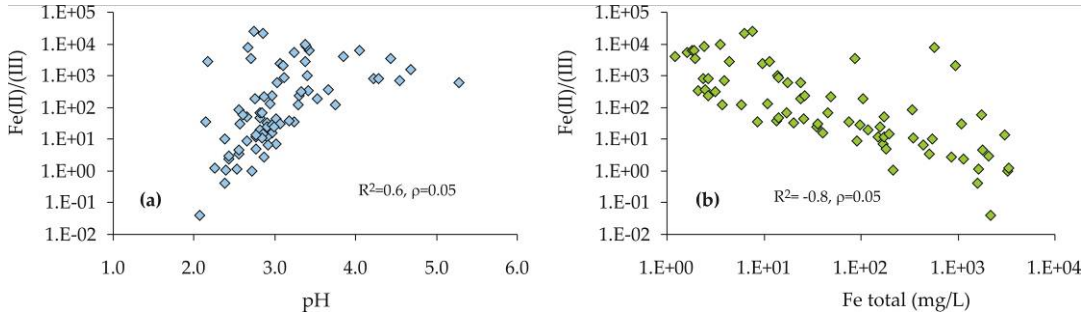


Figura IV.4.10. Relación entre el ratio Fe(II)/(III) y (a) pH y (b) contenido de Fe total disuelto

La fuerza de la adsorción de estas especies arsenicales por las superficies de la fase sólida, dependerá fundamentalmente de las diferencias de carga entre las especies acuosas y la fase sólida. Así, minerales como la goethita y otros oxihidróxidos de Fe generan un coloide positivo debido a que el medio en el que se han formado es rico en hidrogeniones (Zanker et al., 2002; Rustad y Felmy, 2005), y por tanto este coloide puede adsorber aniones complejos, que es la forma en que se presentan las especies acuosas de arsénico. En consecuencia, la movilidad en medios acuosos de las especies de As está íntimamente relacionada con las especies de Fe presentes en estos medios (Casiot et al., 2003a; Casiot et al., 2005a; Gault et al., 2005; Savage et al., 2005; Wolthers et al., 2005; Acero et al., 2006).

Las reacciones de adsorción-desorción son descritas mediante curvas que relacionan la concentración de un determinado componente en solución con su concentración adsorbida sobre las partículas. La concentración adsorbida no solo depende del componente implicado y de la carga de superficie, también de la concentración de otros iones en la solución, ya que competirán para ocupar lugares en la superficie. Este fenómeno, esta ligado a los procesos de adsorción-desorción, y es lo que se conoce como intercambio iónico. La principal consecuencia es que a determinada concentración una especie iónica puede provocar la desorción de otra especie previamente adsorbida. Las curvas de adsorción en función del pH para los dos estados de oxidación del arsénico son muy diferentes (Figura IV.4.11). La consecuencia de la curva de adsorción no lineal tan acusada del arsenato es que, incluso a concentraciones del orden de $\mu\text{g/L}$, la adsorción de arsénico sobre el óxido puede corresponder a miles de ppm en el caso de oxihidróxidos férricos. En general, aunque depende de las fases minerales presentes, la máxima adsorción de As(III) se produce a valores de pH entre 5 y 8, mientras que la máxima adsorción de As(V) se da $\text{pH} < 7$ (Raven et al., 1998).

El mayor grado de adsorción del arsenato frente al arsenito sobre los Oxihidróxidos implica que el arsenito puede ser la especie dominante del arsénico en drenajes con pH más altos. A pH bajos donde existen cantidades elevadas de Fe(III), el arsenito es oxidado a arsenato según la reacción IV.4.4.

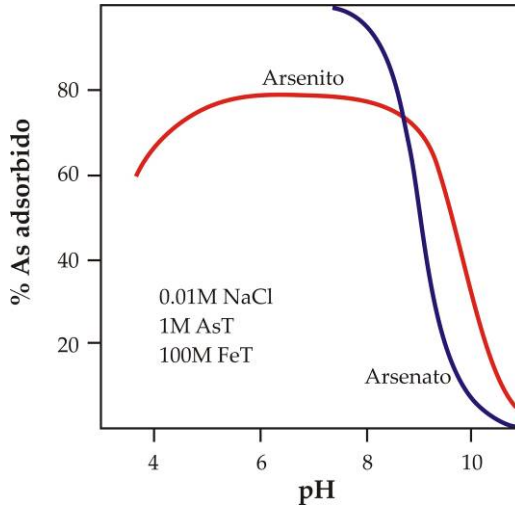


Figura IV.4.11. Curvas de adsorción de As(III) y As(V), en función del pH. Modificado de Smedley y Kinniburgh (2002).

La figura IV.4.12 muestra un diagrama simplificado del sistema As-Fe-O-H-S (Vink, 1996) usado en ambientes típicos de drenajes ácidos de mina por Bigham y Nordstrom (2000) y donde se puede observar los campos de estabilidad de la jarosita. Se han incluido las muestras analizadas en la cuenca del río Odiel (símbolos azules) y las del río Tinto (símbolos rojos). A pH bajos y ambientes muy oxidantes las especies más abundantes son las oxidadas de Fe y As, y con un leve aumento del pH (3~4) las especies se encuentran bajo el campo de estabilidad del Fe_2O_3 y H_2AsO_4^- . Este diagrama indica por tanto que el arsénico en las muestras estudiadas se encontrará fundamentalmente en forma de As(V), lo cual concuerda con los resultados obtenidos (Tabla IV.4.1).

La presencia de As(III) en los arroyos afectados por AMD es fácilmente explicable. En muestras con pH más elevado, el As(III) es en ocasiones la única especie presente, como por ejemplo es el caso de las muestras tomadas en noviembre de 2003 en el río Odiel a la altura de Sotiel (S-45) y Gibraleón (S-91). Estas muestras presentaron un $\text{pH} > 4.5$ y un bajo contenido en Fe(III) < 0.5 mg/L. La ausencia de hierro férrico provoca dos efectos sobre las especies de As: disminuye la posibilidad de oxidación del As(III), y aumenta su movilidad.

Algunos arroyos con pH bajos y elevado contenido en Fe(III) también presentan importantes cantidades de As(III), como por ejemplo las muestras tomadas en los lixiviados de la mina Tinto Santa Rosa (S-40) donde se ha analizado hasta un 30% de As(III). Estudios realizados

por Bednar et al. (2005) muestran efluentes de AMD con altas concentraciones de Fe, elevados potenciales de oxidación y bajos pH en los que la ratio As(III)/(V) es incluso cercana a la unidad. La bibliografía existente referente a estos casos explica este fenómeno debido a una cinética de oxidación lenta, hecho que puede verse amplificado por la ausencia de procesos fotoquímicos (Bednar et al., 2005).

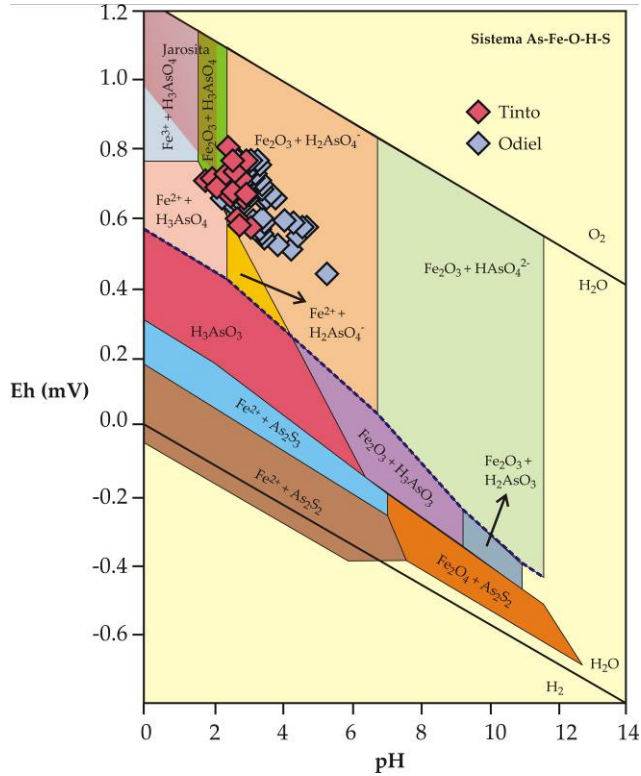


Figura IV.4.12. Diagrama pH-Eh para el sistema As-Fe-O-H-S. Modificado de Vink (1996).

4.2.2. Variaciones estacionales de las especies de arsénico

La elevada concentración en elementos tóxicos que presentan tanto las aguas de la cuenca del Odiel como el río Tinto es levemente menor en las épocas de mayores precipitaciones, debido fundamentalmente a procesos de dilución. La reducción de la contaminación observada en los meses más húmedos se pone de manifiesto en los valores de pH, siendo más elevados cuando se registran mayores caudales (Olías et al., 2004).

Este aumento en los valores de pH puede influir en la ratio As(III)/(V), ya que ésta es mayor a medida que aumenta el pH, como se ha comentado anteriormente (Figura IV.4.8a).

Además, el aumento del pH también influye en la formación de los precipitados de Oxihidróxidos de Fe y por lo tanto en la mayor o menor adsorción de las especies de As sobre ellos. Teniendo en cuenta estas consideraciones, sería interesante estudiar si existe alguna relación entre las proporciones de las especies de este metaloide y las variaciones estacionales.

El régimen de lluvias en nuestra zona de estudio presenta fuertes variaciones tanto interanuales como dentro del mismo año. Por ejemplo, la media anual de caudal registrado, durante el periodo entre 1995 y 2003 fue de 1.6 m³/s para el río Tinto y de 29 m³/s para el río Odiel. En los años más húmedos, estos valores se vieron incrementados hasta 2.5 m³/s y 67 m³/s respectivamente, mientras que en los años más secos los caudales pueden disminuir hasta 0.2 m³/s en ambos ríos (Olías et al., 2006). Esta irregularidad pluviométrica también puede observarse dentro de un mismo año hidrológico, en el que puede haber varios meses de intensa sequía y registros de fuertes avenidas en pocos días (Olías et al., 2004; Olías et al., 2006). Además, la cuenca del Odiel transcurre a través de materiales poco permeables por lo que el caudal está muy influenciado por las precipitaciones.

Entre 2003 y 2006, se realizaron 7 campañas de muestreo en la cuenca del Odiel y 5 campañas en el río Tinto. Con objeto de realizar un estudio comparativo entre los muestreos realizados en épocas de menores y mayores precipitaciones, se han tomado como referencias las precipitaciones acumuladas en los tres meses previos a cada muestreo, registradas en la estación meteorológica de El Campillo. El que se haya tomado un intervalo de tiempo tan amplio es debido a que las instalaciones mineras (cortas, balsas de residuos, etc.) y más concretamente las escombreras, tienen un elevado efecto de retención del agua de lluvia, de manera que los lixiviados se están originando incluso en los meses del estiaje. Los valores de estas precipitaciones acumuladas se recogen en la tabla IV.4.2.

Tabla IV.4.2. Precipitación acumulada registrada en la estación meteorológica de El Campillo

Muestreo	Periodo	pp (mm)
Julio de 2003	Desde el 17/04/03 al 17/07/03	78.6
Noviembre de 2003	Desde el 19/08/03 al 19/11/03	268
Julio de 2004	Desde el 21/04/04 al 21/07/04	55.0
Octubre de 2004	Desde el 25/07/04 al 25/10/04	159
Octubre de 2005	Desde el 26/07/05 al 26/10/05	85.2
Enero de 2006	Desde el 18/10/05 al 18/01/06	197
Abril de 2006	Desde el 21/01/06 al 21/04/06	249

De todas las muestras analizadas (Figura IV.4.6), las pertenecientes a los puntos S61, S69, S71 (cuenca del río Oraque en su parte más alta) y S88 (perteneciente al río Meca en su parte más baja) no presentaron arsénico en ningún caso. No obstante es importante tener en cuenta que estos puntos solo fueron muestreados en el 2006. Por el contrario, en los puntos S14, S25, S26,

S40, S45, S65, S76, S81, T1, T2, T3, T4, T5 y T6 siempre se detectó arsénico total. Los resultados de cada punto se presentan en las tablas de los anexos A1.1 y A1.2.

En la figura IV.4.13 se ha representado las concentraciones de As(III) analizadas en todos los puntos estudiados. Los puntos que se encuentran en la zona sombreada corresponden a valores de As(III) por debajo del límite de detección. La ausencia del símbolo significa que la muestra no ha sido analizada.

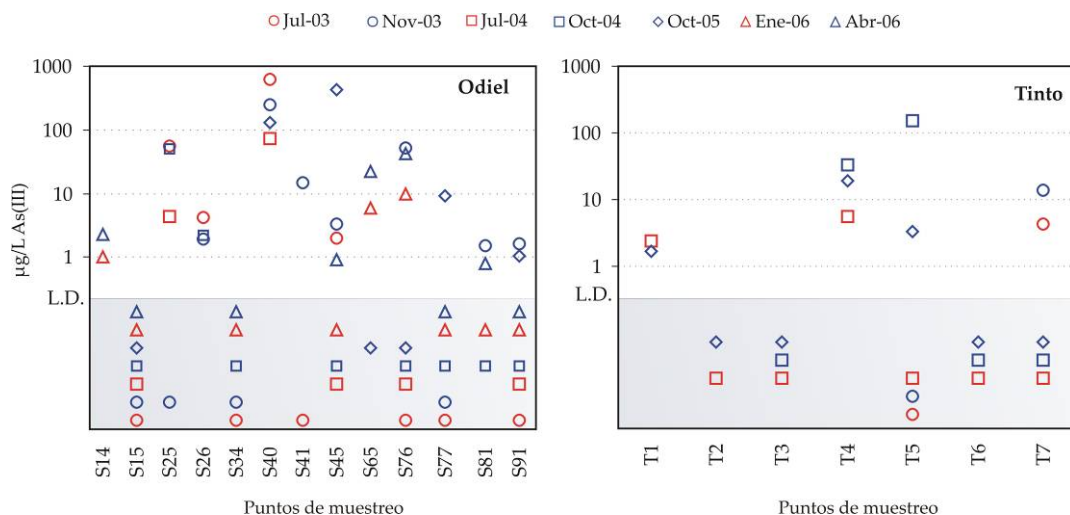


Figura IV.4.13. Concentración de As(III) en los puntos de muestreo analizados de la cuenca del Odiel y del río Tinto. (Los puntos situados sobre el área más oscura corresponden a valores por debajo del límite de detección. La ausencia de símbolo indica que la muestra no ha sido analizada).

La mayoría de las muestras presentan mayores concentraciones de As(III) en los meses de noviembre, octubre y abril (representados en color azul) que en los meses de julio y enero (representados en color rojo). A pesar de que en conjunto el As(V) es la especie más abundante, existen casos en los que la predominante es el As(III). Por ejemplo la muestra S41 en noviembre de 2003 presentó 2.3 veces más As(III) que As(V), coincidiendo con el mayor valor de pH registrado (pH=5.3). En algunas muestras el As(III) es incluso la única especie presente, como es el caso de las muestras tomadas en el río Odiel a la altura de la localidad de Sotiel (S45) en los muestreos de noviembre de 2003 y abril de 2006, y la tomada en el Odiel a la altura de Gibrleón (S91) en el muestreo de noviembre de 2003. Por otro lado, existen dos puntos en la cuenca del Odiel donde en ningún muestreo se han detectado concentraciones de As(III), estando presente solamente el As(V) y que corresponden con el curso principal del Odiel en su tramo alto (S15 y S34). En el río Tinto las concentraciones de As(III) son prácticamente inexistentes en la parte alta del río (T1, T2 y T3), donde todo el As se encuentra como As(V) (máximos de hasta 13 mg/L).

Según estos resultados parece que las muestras donde se han encontrado más frecuentemente la especie reducida de As corresponden a la parte baja del río, más alejada de los focos contaminantes. Además, la concentración de esta especie es mayor en las estaciones húmedas respecto a las secas (Sarmiento et al., 2004b; 2005f).

Como era previsible, los valores de pH son menores en las épocas más secas (Figura IV.4.14), con un mínimo en el Odiel de 2.2 (julio de 2004) y un máximo de 5.3 (noviembre de 2003). En el río Tinto el valor mínimo de pH (de 1.5) fue hallado en julio de 2004, y el valor máximo (de 3.1) corresponde a octubre de 2005.

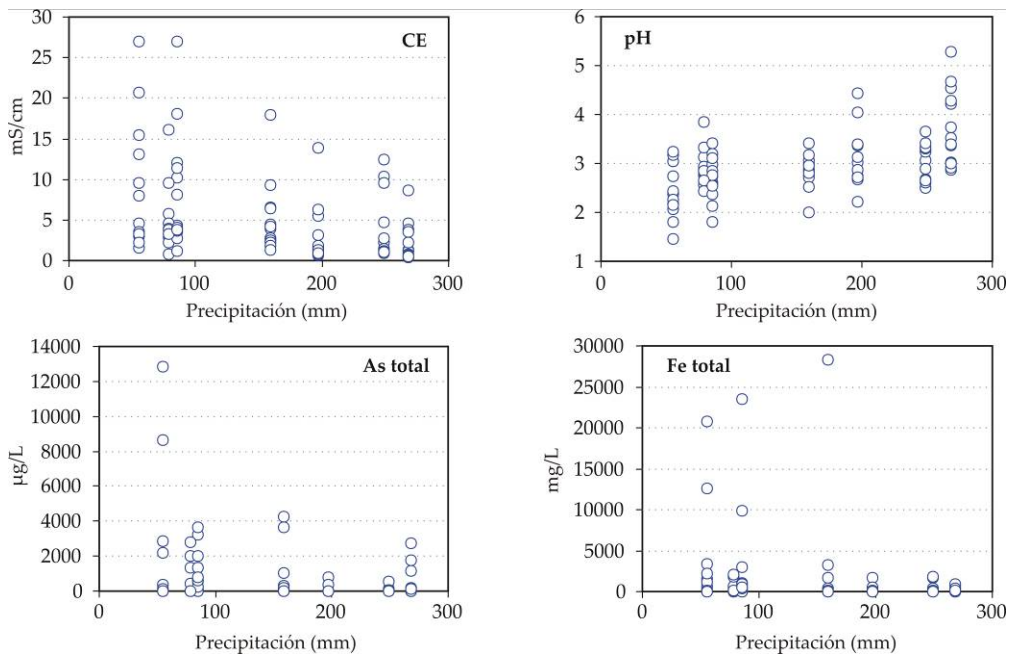


Figura IV.4.14. Relación entre la precipitación acumulada y los valores de conductividad eléctrica (CE), pH y contenidos en Fe y As total disuelto de cada muestra analizada en la cuenca del Odiel y río Tinto.

Por lo general, la concentración de iones disueltos, representados por la conductividad eléctrica, también es menor en las épocas más húmedas debido a los procesos de dilución. Lo mismo ocurre con las concentraciones de As total (Figura IV.4.14). La concentración total de Fe disuelto también presenta una correlación negativa con la precipitación, no obstante, las mayores concentraciones de Fe total disuelto (28.3 y 24 g/L) pertenecen a las muestras tomadas en octubre de 2004 y 2005 debido al lavado de sales evaporíticas precipitadas durante el verano (Figuras IV.4.15 y 16).

La concentración de las especies As muestran la misma evolución que el As total. Ambas especies disminuyen en las épocas de mayores precipitaciones (Figura IV.4.17). Lo mismo ocurre en cuanto a los contenidos de Fe(III). La disminución del hierro férrico al aumentar

las precipitaciones está íntimamente relacionado con el aumento del pH ya que, además de por procesos de dilución, sería cuando los precipitados de oxihidróxidos de Fe(III) están más favorecidos. La menor concentración de especies de As también se explica por la capacidad de adsorción sobre estos oxihidróxidos.



Figura IV.4.15. Material pirítico en escombreras



Figura IV.4.16. Sales solubles en cauces de lixiviados

Las concentraciones de Fe(II) también parecen mostrar esta disminución con las precipitaciones aunque no de forma tan evidente ya que la movilidad del Fe(II) en disolución es mucho mayor que la del Fe(III), por lo que no se verá afectado por los procesos de precipitación.

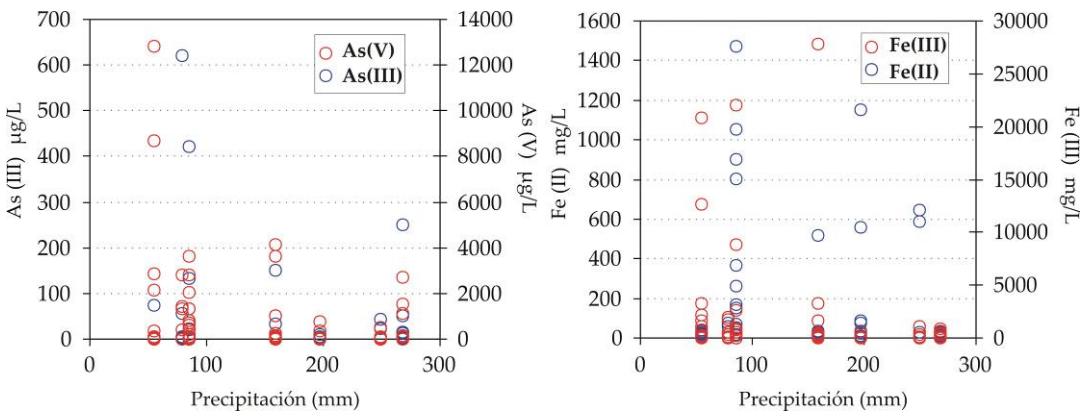


Figura IV.4.17. Relación entre la precipitación acumulada y los contenidos de las especies de Fe y As de cada muestra analizada en la cuenca del Odriel y río Tinto.

Aunque en general, un aumento de las precipitaciones provoca una disminución en los niveles de Fe y As total, las proporciones de las especies disueltas muestran una evolución diferente. En la figura IV.4.18 se han representado los ratios As(III)/(V) y Fe(II)/(III) frente a

las precipitaciones registradas. Como se puede observar, la proporción de As(III) aumenta en las épocas de mayores precipitaciones, mientras que la ratio Fe(II)/(III) aumenta con la precipitación cuando la concentración de Fe total es elevada, mientras que esta ratio tiende a disminuir con la precipitación cuando la concentración de Fe total es menos alta.

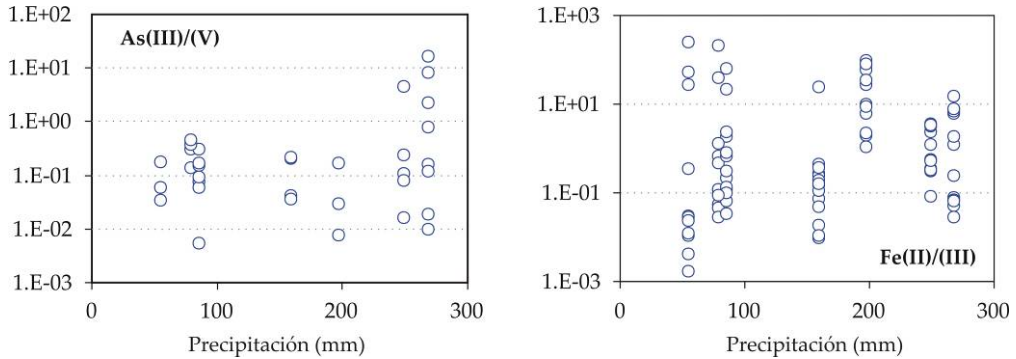


Figura IV.4.18. Relación entre la precipitación acumulada y las ratios de las especies reducida/oxidada del Fe y As de cada muestra analizada en la cuenca del Odiel y río Tinto.

En resumen, en ausencia de precipitaciones las concentraciones de Fe en disolución son elevadas y el arsénico se encuentra mayoritariamente como As(V) debido a la capacidad del Fe de oxidar dicho metaloide. Cuando aumentan las precipitaciones también lo hace el pH y los precipitados de Fe(III) son más abundantes. Esto provoca un aumento de los procesos de adsorción de las especies de As sobre los precipitados, por lo que la concentración de ambas especies disminuye. Pero esta disminución es más fuerte para la especie As(V) debido a su mayor capacidad a ser adsorbido. Si a esto se le añade la disminución de los procesos de oxidación del As(III) debido al decrecimiento en las concentraciones de Fe disuelto, el resultado es un aumento del ratio As(III)/As(V).

Observando de nuevo la figura IV.4.6 comprobamos como en la parte más baja de la cuenca del Odiel el arsénico analizado ha sido As(III) mientras que el As(V) estaba por debajo del límite de detección. En el río Tinto también se han encontrado As(III) en su parte más baja aunque en este caso sigue siendo mayoritaria la especie As(V) debido a que en general las concentraciones de As son más altas.

Los estudios realizados por Sánchez-Rodas et al. (2005) sobre las especies de As en algunas muestras del río Odiel y Tinto también muestran estos resultados. En el río Odiel a la altura de la localidad de Gibraleón, la concentración de As(III) en verano representa un 6% del total, mientras que en invierno esta proporción aumenta hasta el 16%. Por otro lado, en el río Tinto a la altura de la localidad de Niebla la concentración de As en verano estuvo por debajo del límite de detección, mientras que en invierno la única especie que encontró fue As(III).

Estos resultados tienen importantes implicaciones medioambientales ya que al aumento de la carga de contaminación al estuario de Huelva que provocan los eventos de fuertes precipitaciones hay que añadir que estos aportes poseen una mayor toxicidad debido a que aumenta la proporción de la especie más nociva del As.

4.2.3. Reacciones fotoquímicas del hierro y arsénico

En referencia a la importancia medioambiental que muestran las especies de arsénico, se ha realizado un estudio para evaluar en qué medida los procesos fotoquímicos son relevantes en la distribución de estas especies. En general los mayores contenidos de As(III) analizados por diferentes autores han sido encontrados en aquellos lugares en donde el efluente emergía al exterior en ausencia de luz, como por ejemplo a través de túneles o pozos (Bednar et al., 2005). Pero en los medios afectados por drenajes ácidos de mina, donde existen grandes cantidades de Fe a pH ácidos, la fotooxidación del arsénico no es el único proceso fotoquímico que tiene influencia sobre la especiación de este metaloide, sino que, teniendo en cuenta la influencia del Fe sobre las especies del As, también son importantes los procesos de fotoreducción del Fe(III) (Mcknight et al., 1988; Kimball et al., 1992; Wieder, 1994; Mcknight et al., 2001; Sherman, 2005).

La fotoreducción de Fe(III) disuelto y de oxihidróxidos de Fe es un importante efecto sobre la especiación del hierro en medios afectados por drenaje ácido de minas. A pH bajos la producción de Fe(II) por fotoreducción es mayor que en medios neutros porque la re-oxidación de Fe(II) por radicales hidroxilos es menos probable (Mcknight et al., 2001), sin tener en cuenta los procesos bacterio-catalíticos.

Las reacciones de fotoreducción del Fe ha sido estudiada desde los años 50 (Evans y Uri, 1949). La fotoreducción del Fe(III) se produce por la absorción de radiación ultravioleta (con longitudes de onda entre 360 y 450 nm) sobre la especie Fe(III) según la reacción IV.4.5 (Butler y Seitz, 2006), donde $h\nu$ es un fotón:



Esta reacción ocurre sobre las especies de Fe(III) tanto disueltas como en la superficie de los precipitados frescos de oxihidróxidos de hierro (Tate et al., 1995), siendo necesario un mínimo de 7 W/m^2 para que esta reacción se produzca (Karlsson et al., 1995).

La fotoreducción del hierro compite con los procesos de oxidación, de manera que durante el día se estará generando Fe(II) seguido de una re-oxidación y precipitación de los Oxihidróxidos de hierro (Mcknight et al., 1988).

La velocidad de reacción de la reducción fotolítica del Fe respecto a la especie Fe(III)OH^{2+} puede representarse como la ecuación de primer orden IV.4.6, donde R_c es la constante de velocidad, que es función de la longitud de onda e intensidad de la luz incidente (Mcknight et al., 2001).

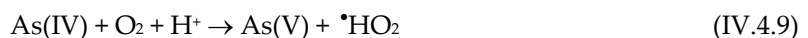
$$d[\text{Fe}^{2+}]/dt = R_c [\text{FeOH}^{2+}] \quad (\text{IV.4.6})$$

La eficacia de la fotoreducción depende de factores tales como el ángulo de incidencia de luz y del efecto de las sombras. Algunos investigadores han encontrado que la tasa de fotoreducción del Fe disminuye progresivamente aguas abajo de la fuente de drenaje ácido. Esto se atribuye a una pérdida de fotoreactividad ya que decrece el número de superficies activas y/o a un cambio en la naturaleza de los precipitados de Oxihidróxidos de Fe. En condiciones óxicas y en presencia de bacterias tales como la *Thiobacillus ferrooxidans* y $\text{pH} < 4$, la vida media del Fe^{2+} antes de ser oxidado es aproximadamente de 2 horas (Chavarie et al., 1993). Esto significa que en el proceso de la fotoreducción del hierro pueden ocurrir tanto variaciones estacionales como espaciales.

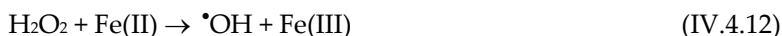
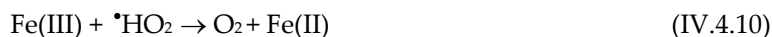
Un método común de eliminar arsénico de las aguas contaminadas consiste en usar procesos de cambio iónico y precipitación usando sales de hierro. La oxidación de As(III) hasta As(V) y la adsorción de éste último sobre hidróxidos de Fe es la base recomendada por la tecnología SORAS (solar oxidation and removal of arsenic) para la eliminación del arsénico, tanto en aguas subterráneas como en cualquier medio en el que éste metaloide se encuentre en disolución (García et al., 2004). El arsénico es eliminado de las aguas mediante este método cuando se encuentra en forma pentavalente. Cuando se encuentra en forma trivalente se requieren procesos de oxidación, mediante oxidantes químicos, previos a la precipitación. Este paso previo de oxidación es necesario ya que la tasa de oxidación del As(III) por oxígeno disuelto es muy lenta (Eary y Schramke, 1990). No obstante esta tasa aumenta varios ordenes de magnitud si hay presencia de Fe(III) disuelto y luz cercana al ultravioleta visible (Emett y Khoe, 2001).

Los procesos de fotooxidación de As solo pueden ocurrir cuando la luz es absorbida por una especie que produzca un radical libre reactivo. No hay fotooxidación si sólo hay As, ya que el As(III) no adsorbe longitudes de onda por encima de 220 nm. Si intervienen especies como Fe(III)OH^2 en presencia de oxígeno y luz, la reacción se da muy rápidamente.

El mecanismo de esta reacción se resume como sigue (Emett y Khoe, 2001): la reacción fotoquímica se inicia cuando un fotón ($h\nu$) es absorbido por la especie Fe(III)OH^2 , produciendo una rápida reducción del hierro hasta Fe(II) y un radical hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) (ecuación IV.4.7). Los radicales son altamente reactivos por lo que rápidamente el radical hidroxilo reacciona con el As(III) para producir la especie intermedia As(IV) a partir de la reacción IV.4.8. El oxígeno disuelto rápidamente reacciona con la especie intermedia As(IV) dando la reacción IV.4.9.



El radical perhidroxilo formado ($\cdot\text{HO}_2$) reacciona con ambas especies de hierro según las reacciones IV.4.10 y IV.4.11. A pH bajos la reacción IV.4.11 produce peróxido de hidrógeno que rápidamente reacciona con del Fe(II) generando radicales hidroxilos según la ecuación IV.4.12:



En condiciones de bajos pH y altas ratios Fe(II)/Fe(III), se verá incrementada la generación de radicales hidroxilos, provocando un aumento en el ratio de oxidación de As(III). Esto explica que en los lixiviados mineros cercanos a los focos contaminantes, y por tanto ratios Fe(II)/(III) altas, la especie de As predominante es As(V).

La estimación de la carga contaminante causada por AMD está basada en medidas puntuales de la concentración de los diferentes contaminantes. Sin embargo, en estas medidas no se consideran las posibles variaciones cíclicas a las que pueden estar sometidos los metales y metaloides en disolución, hecho que debería tenerse en cuenta en las estrategias de muestreo.

Las variaciones cíclicas a lo largo del día de los metales disueltos en los cursos de agua han sido objeto de estudios en años recientes. Algunos autores han estudiado dichas variaciones en la concentración total de metales tales como Fe, Al, Cu y Zn en cursos afectados por AMD (Wieder, 1994; Sullivan et al., 1998; Mcknight et al., 2001; Sullivan y Drever, 2001; Gammons et al., 2005a; Gammons et al., 2005b), sin embargo, en estos trabajos no ha sido incluido las variaciones de As. Otros autores han estudiado las variaciones cíclicas del contenido total de As en corrientes de agua no afectadas por AMD (Nimick et al., 1998; Nimick et al., 2003; Jones et al., 2004; Nimick et al., 2005b). Algunos estudios tratan la especiación de arsénico en muestras afectadas por AMD, pero las posibles variaciones cíclicas diarias no han sido tenidas en cuenta en ninguno de ellos (Bednar et al., 2004; Bednar et al., 2005).

En este apartado, se realiza un estudio de los posibles procesos fotoquímicos que pueden ocurrir en torno a la química del arsénico y del hierro. Para ello se eligió como punto de muestreo los lixiviados procedente de la mina de Cueva de la Mora (punto S25 en figura IV.4.6), que afloran en un pozo y son guiados hacia el exterior a través de un túnel (Figura IV.4.19). Todas las muestras fueron tomadas en el mismo punto, a 10 metros de la salida del túnel. Se realizaron dos campañas de muestreo, la primera los días 31 de marzo y 1 de abril de 2005 y la segunda del 4 al 7 de diciembre de 2005.



Figura IV.4.19. Pozo y túnel por donde manan los lixiviados de la mina Cueva de la Mora

Variaciones cíclicas diarias.

Muestreo de los días 31 de marzo y 1 de abril de 2005.

Los valores de pH, potencial rédox, conductividad eléctrica, temperatura y oxígeno disuelto de las muestras se pueden observar en la tabla IV.4.3.

Tabla IV.4.3. Parámetros físico químicos de las muestras tomadas los días 31 de marzo y 1 de abril de 2005

Día	31/03/2005						01/04/2005					
	1	2	3	4	X	CV (%)	5	6	7	8	X	CV (%)
Muestra	6:00	12:00	18:00	0:00			6:00	12:00	18:00	0:00		
pH	3.32	3.36	3.33	3.36	3.34	0.6	3.41	3.36	3.48	3.39	3.41	1.5
T (°C)	13.9	20.6	26.8	16.9	19.6	28	14.6	20.9	26.5	16.1	19.5	28
Eh (mV)	608	608	614	614	611	0.6	610	609	609	610	610	0.1
OD (mg/L)	4.4	4.6	7.6	4.3	5.2	30	3.1	5.1	5.4	3.1	4.2	30
CE (mS/cm)	4.41	4.47	4.64	4.25	4.44	3.6	4.3	4.41	4.5	4.47	4.42	2.0
R.S. (W/m ²)	25	422	476	21	236	105	25	262	296	26	152	97

X: promedio; CV: coeficiente de variación; OD: oxígeno disuelto; CE: conductividad eléctrica; R.S.: radiación solar.

La radiación solar en las horas de toma de muestra también se incluye en la tabla, no obstante estos valores deben considerarse como aproximados ya que han sido tomados de una estación meteorológica situada en la ciudad de Huelva.

El 31 de marzo la salida de sol fue a las 8:11 a.m. y su puesta a las 8:45 p.m. (obtenidas a partir de las coordenadas geográficas y del calendario solar perpetuo). Fue un día soleado, presentando una radiación solar máxima de 476 y mínima de 21 W/m² en las horas de muestreo.

La salida y puesta de sol el 1 de abril fue a las 8:13 a.m. y a las 8:44 p.m., respectivamente. El día estuvo nublado con una radiación solar máxima de 296 y mínima de 25 W/m², no obstante no se registró lluvia.

Los valores de pH fueron poco variables durante los dos días de muestreo, con medias de 3.34 y 3.41 para los días 31/03 y 01/04, respectivamente. El potencial rédox también presentó valores muy similares en ambos días de muestreo (611 y 610 mV). La conductividad eléctrica también fue similar para ambos días (4.44 y 4.42 mS/cm, respectivamente).

Se puede observar una cierta tendencia cíclica en todos los parámetros físico-químicos (Figura IV.4.20), aunque algunos de ellos (pH, Eh y CE) presentan un valor muy bajo del coeficiente de variación. Los resultados de oxígeno disuelto muestra una mayor variabilidad (CV 30%). La temperatura, al igual que el oxígeno disuelto, presenta también una gran variabilidad (CV 28%).

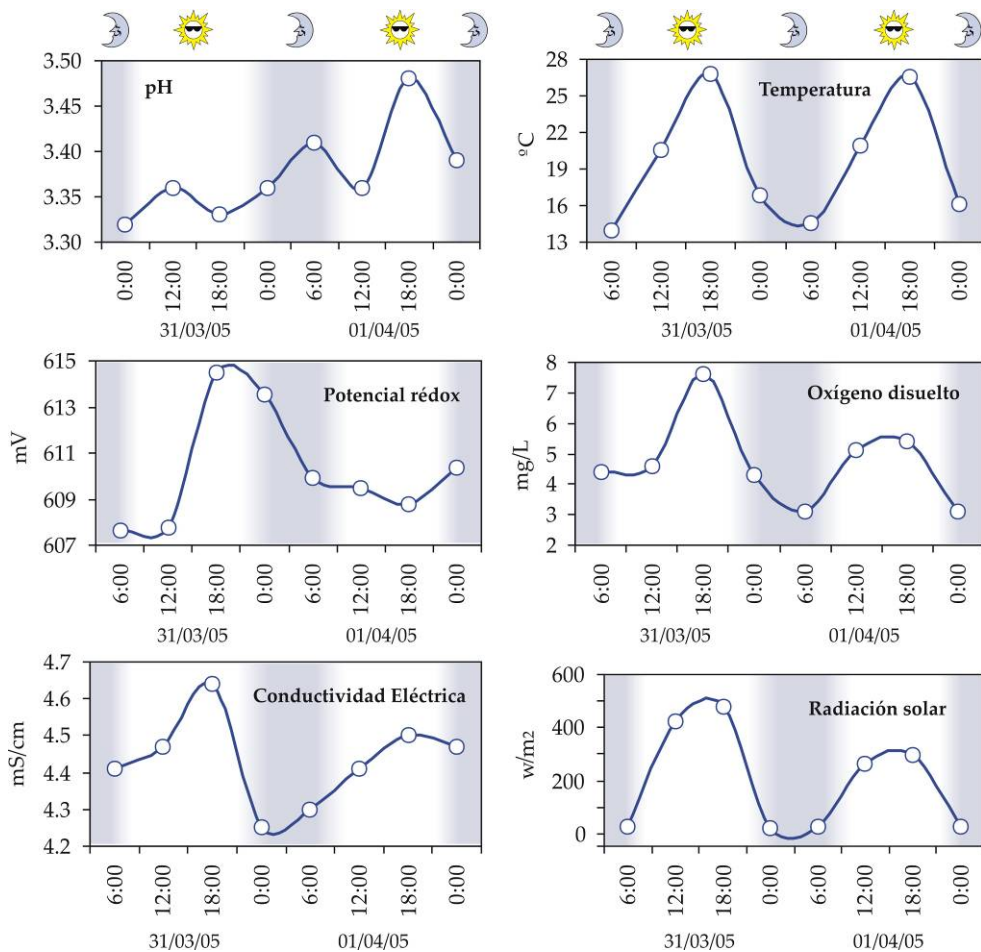


Figura IV.4.20. Variaciones cíclicas de los parámetros físico-químicos. (Las zonas sombreadas corresponden a las horas nocturnas)

En general, los valores máximos para todos los parámetros medidos corresponden a las muestras recogidas por la tarde (18 h), mientras que los mínimos se observan en las muestras tomadas por la noche (6 h o 24 h). Esta ciclicidad es mucho más evidente para el oxígeno disuelto. El mayor contenido de oxígeno disuelto en las horas diurnas y a una mayor temperatura está probablemente relacionado con la actividad microbológica (protozoos fotosintéticos acidófilos), frecuentes en este tipo de medios afectados por AMD (Brake et al., 2001b; Casiot et al., 2004). La conductividad eléctrica también parece ser ligeramente más elevada en las horas diurnas, mientras que la evolución del pH y el Eh no es clara.

En resumen, la radiación solar influye en los valores de los parámetros físico-químicos medidos en ambos días, fundamentalmente en la temperatura, concentración de oxígeno disuelto y conductividad eléctrica.

Los metales totales en disolución de las muestras fueron determinados mediante ICP-OES (según protocolo descrito en el apartado 2 del capítulo de metodología). Los resultados se muestran en la tabla IV.4.4. Al igual que los parámetros físico-químicos, la mayoría de los elementos analizados presentan variaciones a lo largo del día (Figura IV.4.21), aunque en general con CV bajos. Las mayores variaciones en cuanto a concentración la presenta el As (CV 7 % y 11 %), el Fe (CV 6 % y 4 %) y el K (CV 16% y 18%).

Tabla IV.4.4. Valores de los parámetros analizados en las muestras tomadas los días 31/03 y 01/04 de 2005

Día	31/03/2005						01/04/2005						
	Muestra	1	2	3	4	X	CV (%)	5	6	7	8	X	CV (%)
Hora		6:00	12:00	18:00	0:00			6:00	12:00	18:00	0:00		
Al	mg/L	107	111	108	105	108	2.1	108	111	106	105	107	2.3
As	µg/L	418	382	352	381	383	7.0	404	364	312	338	355	11
Ca	mg/L	313	317	320	309	315	1.5	311	313	320	302	311	2.3
Cd	µg/L	329	336	328	319	328	2.1	319	332	311	322	321	2.7
Co	µg/L	1192	1213	1181	1152	1184	2.1	1146	1145	1138	1115	1136	1.3
Cu	mg/L	1.65	1.67	1.66	1.56	1.64	3.1	1.55	1.58	1.61	1.57	1.58	1.6
Fe	mg/L	427	400	365	399	398	6.4	415	397	383	409	401	3.5
K	mg/L	3.78	4.44	3.90	3.00	3.78	16	2.71	4.00	4.04	3.44	3.55	18
Mg	mg/L	323	332	319	321	324	1.7	319	313	314	317	316	0.9
Mn	mg/L	23.5	23.0	21.6	22.7	22.7	3.5	22.5	22.9	22.5	22.4	22.6	0.9
Na	mg/L	25.5	24.7	25.4	24.9	25.1	1.4	24.7	24.8	25.5	25.8	25.2	2.2
Ni	µg/L	923	923	853	834	883	5.3	847	841	850	866	851	1.3
Pb	µg/L	170	171	174	159	168	4.0	146	165	161	151	156	5.6
SO ₄	mg/L	3732	3750	3834	3618	3735	7.2	3558	3636	3618	3603	3603	2.7
Zn	mg/L	408	399	410	390	402	2.3	387	391	386	386	387	0.6

X: promedio; CV: coeficiente de variación

La mayoría de los parámetros químicos analizados muestran sus valores más altos en las horas diurnas, explicando así la mayor conductividad eléctrica. Algunos elementos tales como Mg, Mn y Ni no tienen un comportamiento claro. Estos resultados son similares a los obtenidos en otros estudios realizados en aguas afectadas por AMD (Gammons et al., 2005a). Otros autores

han encontrado variaciones algo mayores en las concentraciones de metales como el Mn, Zn, Mg y Ca (Burton et al., 2006).

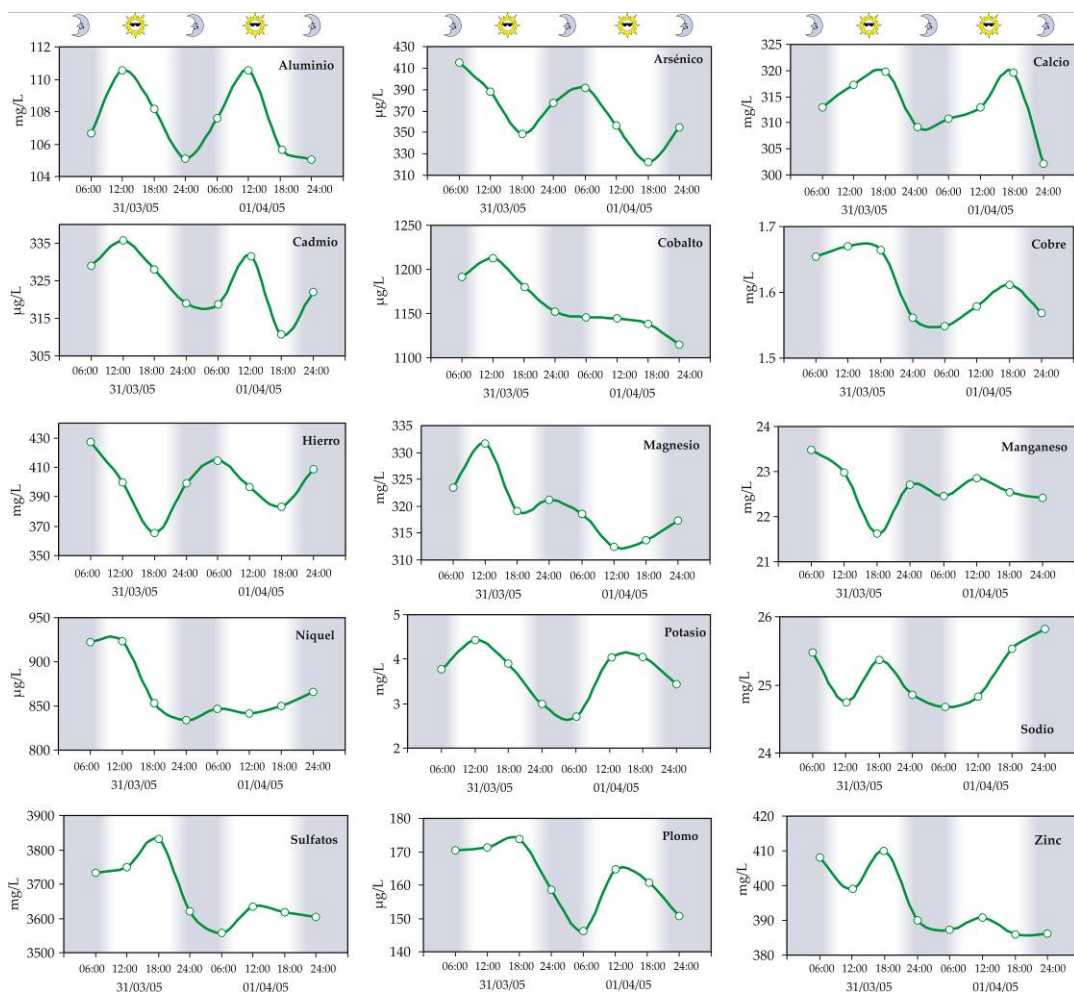


Figura IV.4.21. Variaciones cíclicas de algunos de los parámetros medidos. (Las zonas sombreadas corresponden a las horas nocturnas)

As, Fe y Na también muestran un comportamiento cíclico pero con una evolución inversa, siendo mayor la concentración en las horas nocturnas. Las significativas variaciones detectadas a lo largo de 24 h para el Fe total disuelto en muestras de AMD ya han sido recogidas por otros autores (Mcknight et al., 1988; Mcknight y Bencala, 1989; Gammons et al., 2005a). Estos estudios indican concentraciones máximas de Fe durante la noche, y mínimas durante el día, explicando este hecho como consecuencia de posibles procesos fotoquímicos. Por otro lado, otros autores hablan de tendencias cíclicas opuestas para el Fe (Mcknight et al., 2001; Sullivan y Drever, 2001).

Para el As en aguas alcalinas o neutras, la bibliografía describe tendencias cíclicas opuestas a nuestros resultados, con concentraciones máximas por la tarde (Nimick et al., 2003; Nimick et al., 2005b). La razón que se da en estos estudios para explicar este hecho son los procesos de adsorción. Sin embargo, no existen estudios disponibles de variaciones cíclicas para el As en aguas afectadas por AMD para realizar comparaciones.

Se han estudiado las variaciones cíclicas de las especies de arsénico mediante el empleo del acoplamiento HPLC-HG-AFS (Capítulo III, apartado 3.2.3). La toma de muestra para las especies de As se realizó según el protocolo descrito en el apartado 3.1.2 del capítulo de III de metodología (Sarmiento et al., 2005a; Oliveira et al., 2006). Los resultados se pueden observar en la tabla IV.4.5. En este punto solo se encontraron las especies inorgánicas del elemento: As(III) y As(V).

Para el As(III), la concentración media para los dos días de muestreo fue muy similar (109 ± 30 $\mu\text{g/L}$ y 106 ± 29 $\mu\text{g/L}$). Para el As(V) se encontraron concentraciones medias más elevadas, mostrando una tendencia a disminuir durante el periodo de muestreo (274 ± 10 $\mu\text{g/L}$ el primer día de muestreo y 251 ± 14 $\mu\text{g/L}$ el segundo).

Tabla IV.4.5. Especies de As en las muestras tomadas los días 31/03 y 01/04 de 2005

Día	31/03/2005						01/04/2005						
	Muestra	1	2	3	4	X	CV(%)	5	6	7	8	X	CV(%)
Hora	6:00	12:00	18:00	0:00				6:00	12:00	18:00	0:00		
As(III) $\mu\text{g/L}$	144	102	72	117	109	27		141	88	77	116	106	27
As(V) $\mu\text{g/L}$	272	286	276	261	274	3.8		250	268	245	239	251	5.0
As total $\mu\text{g/L}$	416	388	348	378	383	7.3		391	356	322	355	357	7.9
DE As(III)	1	2	2	2				6	3	1	1		
DE As(V)	5	5	3	11				6	3	6	4		

X: promedio; CV: coeficiente de variación; DE: desviación estándar las medidas realizadas a cada muestra (n=3).

La evolución para ambas especies de arsénico fue diferente como se puede apreciar en la figura IV.4.22. Para el As(V), las oscilaciones fueron más pequeñas que para el As(III), con un máximo alrededor del mediodía y una leve tendencia a disminuir a lo largo de las 48 h que dura el periodo de estudio. Para los dos días de muestreo, la diferencia entre los valores máximo y mínimo de As(V) no fue muy acusada (286 frente a 261 $\mu\text{g/L}$ para el 31 de marzo, 268 frente a 239 $\mu\text{g/L}$ para el 1 de abril). Por tanto, a las 12 de la noche se observó en torno a un 9% de As(V) menos que a las 12 del mediodía el 31 de marzo, y un 11% menos el día 1 de abril.

Para el As(III) se observa una tendencia cíclica mucho más acusada. La concentración máxima se produjo siempre a las 6 h y la mínima a las 18 h, siendo la concentración máxima aproximadamente el doble que la mínima. La concentración de As(III) está claramente controlada por los procesos de fotoreducción comentados anteriormente (Sarmiento et al., 2007).

A pesar de que el As(V) muestra un aumento en su concentración en las horas diurnas, no existe un decrecimiento cuantitativamente similar en la concentración de As(III). Esto puede ser

explicado debido a la gran tendencia del As(V) a ser adsorbido sobre las fases de Oxihidróxidos que se forman en este tipo de ambientes tales como schwertmannita, jarosita, etc., y que han sido ampliamente estudiadas en este mismo punto de muestreo (Acero et al., 2006).

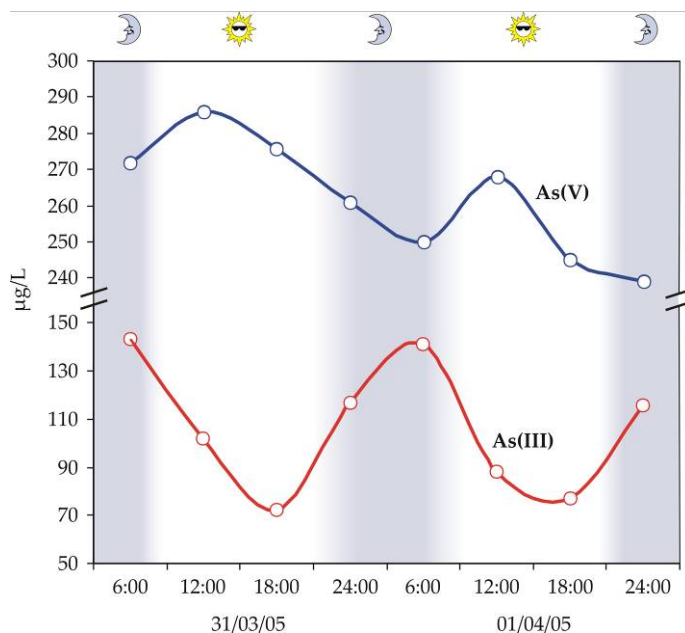


Figura IV.4.22. Variaciones en las especies de arsénico. (Las zonas sombreadas corresponden a las horas nocturnas)

Las variaciones que presenta la concentración de Fe total a lo largo del día pueden estar relacionadas con un aumento de los precipitados de oxihidróxidos de Fe durante las horas de luz (Tabla IV.4.4; Figura IV.4.19). En la figura IV.4.23 se han representado los índices de saturación para las fases minerales de Fe: shwertmannita ($\log K=10.5$), K-jarosita ($\log K=-9.21$) y goethita ($\log K=1.4$), descritas por Acero et al. (2006) como las más frecuentes en este punto de muestreo.

Existe una fuerte dependencia de los índices de saturación de estas fases de Fe con el pH de la disolución (Figura IV.4.20) Los índices de saturación para los tres minerales indican que las muestras se encuentran fuertemente sobresaturadas en estas fases, por lo que los procesos de redisolución de estas fases y desorción del As no deben contemplarse como explicación del aumento de la concentración de As(V) en las horas de luz.

Como anteriormente se ha descrito, la concentración máxima en la mayoría de los elementos ha sido observada en las horas diurnas, y en consecuencia la mayor conductividad eléctrica. Según esto se podría interpretar que los procesos de precipitación, y a su vez los de adsorción y/o coprecipitación, están más desfavorecidos durante el día por el aumento de la temperatura del agua. Esto explicaría además la mayor concentración de sulfatos observados en las horas

diurnas. Pero según la evolución de los contenidos totales de Fe, es precisamente en estas horas diurnas cuando parece producirse mayores procesos de precipitación de las fases de Fe, y en consecuencia también deberían ser mayores los procesos de adsorción y/o co-precipitación. Estos hechos se explican teniendo en cuenta la mayor actividad bacteriana durante las horas de sol, lo que se traduce en una mayor oxidación de los sulfuros y precipitación de Fe(III) durante el día y a su vez una mayor adsorción de las especies de As sobre estos precipitados.

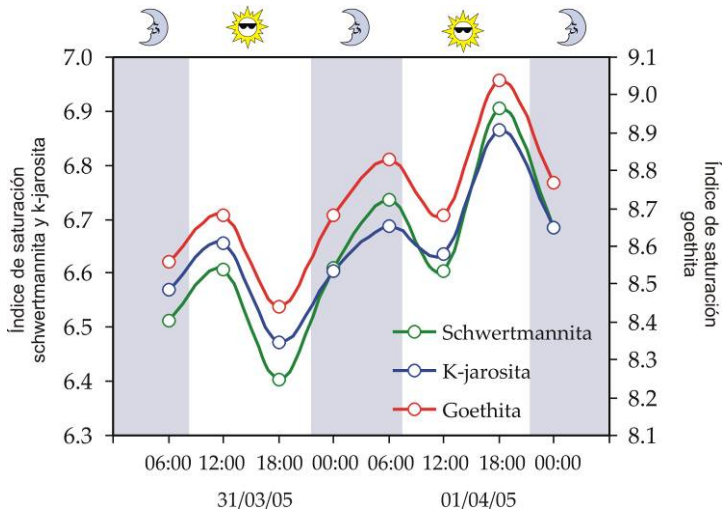


Figura IV.4.23. Índices de saturación de algunas fases de Fe en las muestras tomadas los días 31/03 y 01/04 de 2005. (Las zonas sombreadas corresponden a las horas nocturnas)

La figura IV.4.24 muestra un análisis de componentes principales de las variables analizadas y las muestras estudiadas en marzo de 2005. El análisis se ha realizado a partir de la matriz de correlación de Spearman (Tabla IV.4.6).

El primer factor explica el 41% de la varianza. La parte positiva está controlado por SO₄, Pb, Cu, As(V), Zn, RS, principalmente, y en la parte negativa As(III), pH y Fe (Figura IV.4.24a). El segundo factor explica el 30% de la varianza muestral, los elementos con mayor peso son el As, Fe, Mn, Mg, As(III) y Co en la parte positiva, y temperatura, pH, CE, RS y Eh en la negativa.

En el ACP de las muestras (Figura IV.4.24b) se observa que, a pesar del aumento general de pH observado el segundo día de muestreo (1 de abril), la evolución de las muestras es la misma para ambos días. A lo largo del día aumenta la concentración de casi todos los elementos y disminuye la de As, Fe y As(III). Por la noche se observa la tendencia contraria.

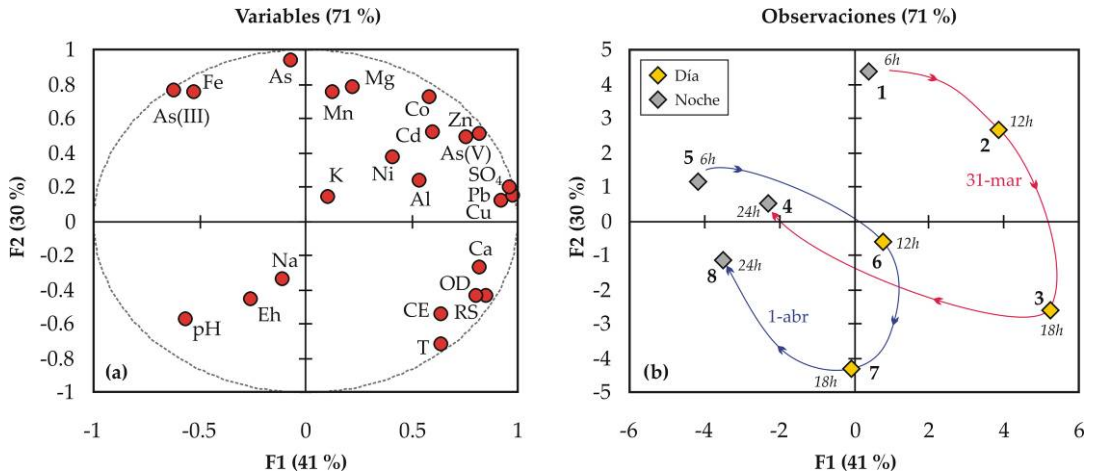


Figura IV.4.24. ACP de (a) variables y (B) de muestras estudiadas en marzo de 2005. (CE: conductividad eléctrica; RS: radiación solar; OD: oxígeno disuelto. Los puntos de 1 – 4 corresponden a las muestras tomadas el día 31 de marzo, y del 5 – 8 las tomadas el día 1 de abril).

Durante el día (mayor temperatura, contenido en oxígeno disuelto y radiación solar) se produce un aumento en los contenidos de los elementos asociados con la oxidación de los sulfuros (excepto Fe y As) ya que la mayor actividad bacteriana produce un aumento en la tasa de oxidación de los sulfuros. Paralelamente los organismos fotosintéticos ayudan a la oxidación del Fe(II), favoreciendo los procesos de precipitación del Fe(III), y disminuye el pH. A su vez, se produce la fotooxidación del As(III) y la consecuente adsorción del As(V) sobre los precipitados.

Tabla IV.4.6. Matriz de correlación de Spearman para algunos de los parámetros determinados

	pH	T	Eh	OD	CE	RS	As	Cd	Co	Cu	Fe	Pb	S	Zn	As ³⁺	As ⁵⁺
pH	1															
T	0.07	1														
Eh	0.10	0.24	1													
OD	-0.27	0.86	-0.10	1												
CE	0.01	0.66	-0.07	0.71	1											
RS	-0.05	0.78	-0.15	0.78	0.89	1										
As	-0.46	-0.69	-0.34	-0.45	-0.63	-0.47	1									
Cd	-0.65	0.00	-0.52	0.22	0.10	0.36	0.38	1								
Co	-0.71	-0.10	-0.29	0.17	-0.06	0.13	0.69	0.56	1							
Cu	-0.51	0.43	-0.49	0.71	0.69	0.75	-0.02	0.61	0.60	1						
Fe	-0.07	-0.98	-0.39	-0.81	-0.55	-0.63	0.71	0.13	0.17	-0.29	1					
Pb	-0.71	0.50	-0.29	0.79	0.55	0.68	0.05	0.65	0.67	0.93	-0.40	1				
SO ₄ ²⁻	-0.76	0.47	-0.25	0.74	0.48	0.63	0.10	0.68	0.71	0.90	-0.38	0.99	1			
Zn	-0.91	0.14	-0.12	0.44	0.14	0.31	0.47	0.68	0.83	0.65	-0.10	0.84	0.87	1		
As ³⁺	-0.12	-0.98	-0.20	-0.83	-0.77	-0.85	0.76	-0.04	0.19	-0.45	0.93	-0.48	-0.43	-0.08	1	
As ⁵⁺	-0.76	0.21	-0.29	0.45	0.14	0.42	0.48	0.76	0.90	0.74	-0.12	0.86	0.89	0.92	-0.14	1

Números en rojo $\rho < 0.05$; OD: oxígeno disuelto; CE: conductividad eléctrica; RS: radiación solar

Muestreo de los días 4,5 y 7 de diciembre de 2005.

Con objeto de intentar aclarar los procesos que afectan a la geoquímica del Fe, se realizó un segundo muestreo donde solamente se determinaron las propiedades físico-químicas y el contenido en las especies de Fe de las muestras. Los días elegidos fueron el 4 y 5 de diciembre de 2005. No obstante, debido a que en estos días llovió, se repitió una nueva toma de muestras dos días después. Según las coordenadas del lugar de muestreo y del calendario de sol perpetuo, las horas de la salida y puesta de sol del día 04/12 fueron las 08:24 a.m. y 6:10 p.m., respectivamente. El día 05/12 el sol salió a las 8:25 a.m. y se puso a las 6:10 p.m., y el día 07/12 la salida del sol fue a las 8:27 a.m. y su puesta a las 6:10 p.m.

Con objeto de simplificar el muestreo, se tomó una muestra antes de la salida de sol (06:30 a.m.) y otra dentro del rango de mayor radiación solar (4:30 p.m.), según se puede observar en la figura IV.4.25.

En la tabla IV.4.7 se recogen los resultados analíticos obtenidos así como la radiación solar a la hora de los diferentes muestreos y las precipitaciones registradas en esos días en la estación meteorológica de El Campillo.

Las precipitaciones registradas en los dos primeros días de muestreo hacen más difícil la interpretación de los resultados. Los parámetros físico-químicos muestran las mismas variaciones que en la experiencia anterior. Tal y como se observa en la figura IV.4.26, la concentración de oxígeno disuelto es mayor en las horas diurnas, aunque sus variaciones son menos intensas que en la experiencia realizada en el mes de abril.

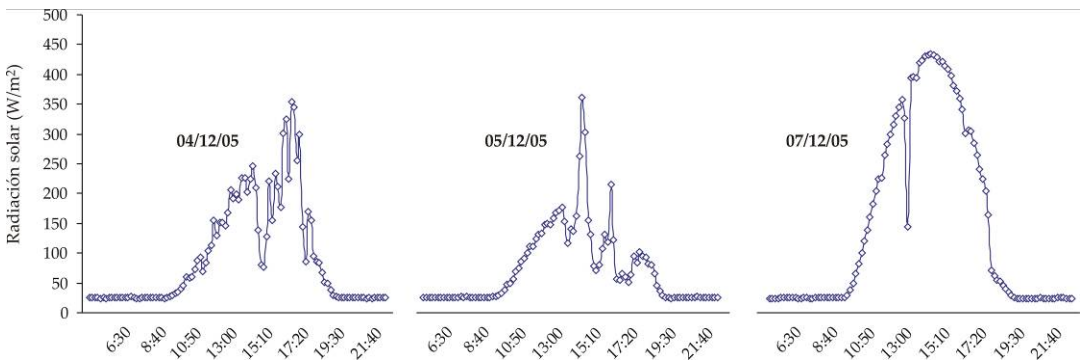


Figura IV.4.25. Radiación solar de los días 4, 5 y 7 de diciembre de 2005 obtenida en una estación de la ciudad de Huelva

Lo mismo ocurre con la temperatura cuyas variaciones son mucho menores, sobre todo durante los días nublados. Los valores del potencial rédox son similares a los obtenidos en el mes de abril, no obstante, se observan valores más elevados en las horas diurnas.

El leve pero progresivo aumento que se observa en el valor medio de pH para los días de muestreo (3.06, 3.14 y 3.27) se debe posiblemente a la dilución provocada por las

precipitaciones. No obstante, parece observarse una ciclicidad, con una tendencia más clara que en la experiencia realizada en abril, con los valores más elevados durante las horas nocturnas.

Tabla IV.4.7. Parámetros físico-químicos y especies de Fe de las muestras tomadas los días 4, 5 y 7 de diciembre de 2005

Día	04/12/2005				05/12/2005				07/12/2005			
	1	2	X	CV(%)	3	4	X	CV(%)	5	6	X	CV(%)
Hora	6:30	16:30			6:30	16:30			6:30	16:30		
pH	3.09	3.03	3.06	1.4	3.17	3.11	3.14	1.4	3.33	3.21	3.27	2.6
T (°C)	18.1	18.7	18.4	2.3	18.2	18.6	18.4	1.5	16.4	18.1	17.25	7.0
Eh (mV)	605	609	607	0.4	605	609	607	0.4	607	609	608	0.3
OD (mg/L)	5.0	7.2	6.1	26	6.3	4.5	5.4	13	6.6	7.1	6.9	5.4
CE (mS/cm)	4.06	4.09	4.08	0.5	4.17	4.22	4.20	0.8	4.13	4.82	4.48	11
Fe(II) mg/L	276	288	282	3.0	273	325	299	12	243	285	264	11
Fe(III) mg/L	88	51	70	38	73	7	40	117	50	1	26	136
Fe total mg/L	364	339	352	5.0	346	332	339	2.9	293	286	290	1.7
R.S. (W/m ²)	24	85	55	79	27	95	61	79	24	224	124	114
P (mm)	3.0				0.6				0.0			

X: promedio; CV: coeficiente de variación; OD: oxígeno disuelto; CE: conductividad eléctrica; P: precipitación; R.S.: radiación solar. Desviación estándar =1 para las determinaciones de Fe total y especies de Fe

Algo parecido ocurre con los valores de conductividad eléctrica, que aumentan a lo largo del periodo de estudio (4.08, 4.20 y 4.48 mS/cm), pero disminuyen en las horas nocturnas igual que ocurría en la experiencia realizada en abril.

En cuanto a al evolución del Fe total, presenta concentraciones levemente menores que en el mes de abril, aunque para cada día las máximas concentraciones se producen en las horas nocturnas, al igual que ocurría en la anterior experiencia. Esta reducción de Fe total en las horas diurnas fue en torno al 15% y al 8% los días 31 de marzo y 1 de abril respectivamente, y del 7%, 4% y 2.5% para los días 4, 5 y 7 de diciembre.

Las variaciones cíclicas que se observan en las concentraciones de las especies de Fe son reveladoras (Figura IV.4.27). Independientemente de la concentración total de Fe disuelto, las concentraciones de Fe(II) aumentan significativamente durante las horas diurnas, en torno a un 4% el primer día y aproximadamente el 15% los dos últimos días. La concentración de Fe(III) disminuye fuertemente durante las horas del día en torno al 42% el primer día, y más de un 90% los dos últimos días muestreados. La diferencia entre el primer día y los dos últimos puede ser debida a las precipitaciones (el día 4 de diciembre se registraron mayores precipitaciones que los días posteriores). Estos resultados indican que la disminución de Fe total observada en las horas diurnas en las experiencias de abril y diciembre se debe fundamentalmente a una disminución en los contenidos de la especie oxidada del Fe.

La interpretación que se deduce a partir de los resultados obtenidos en las dos experiencias es la siguiente: durante las horas de mayor intensidad luminosa y mayor temperatura se

están produciendo procesos de fotooxidación del As(III) y fotoreducción del Fe(III). Pero además, paralelamente se producen procesos de oxidación de Fe(II) acompañados por la precipitación de oxihidróxidos de Fe(III) debido a la mayor actividad bacteriana en estas horas diurnas. Esta mayor precipitación de oxihidróxidos durante las horas diurnas podría explicar la leve disminución en los valores de pH registrados en estas horas.

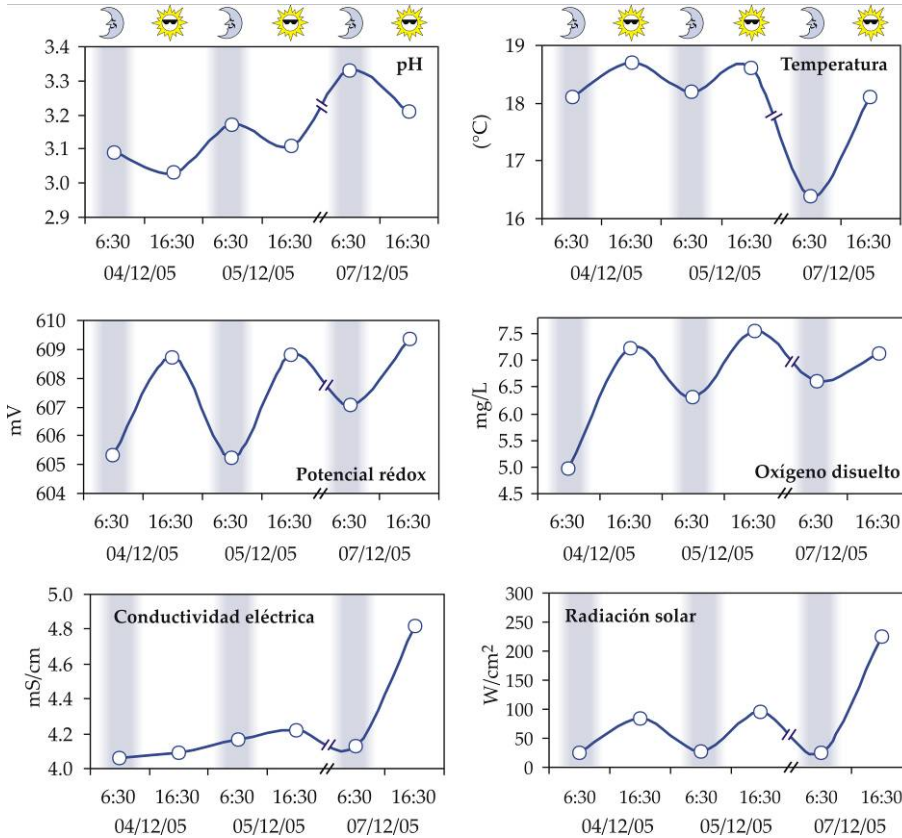


Figura IV.4.26. Variación de los parámetros físico-químicos analizados dos días 4, 5 y 7 de diciembre de 2005. (Las zonas sombreadas corresponden a las horas nocturnas)

Los procesos de precipitación de oxihidróxidos durante las horas diurnas explican que el aumento del As(V) no se corresponda estequiométricamente con el proceso de fotooxidación del As(III), ya que los precipitados frescos adsorberían gran parte del As(V). Pero por el contrario no explicaría los pequeños aumentos en las concentraciones de otros metales tales como Zn, Cu, Pb, Co, etc., encontrados en las horas diurnas. Este hecho puede ser debido por tanto a la mayor actividad biológica durante las horas de mayor temperatura, aumentando la velocidad de oxidación de los sulfuros y por lo tanto las concentraciones de los elementos asociados a ellos.

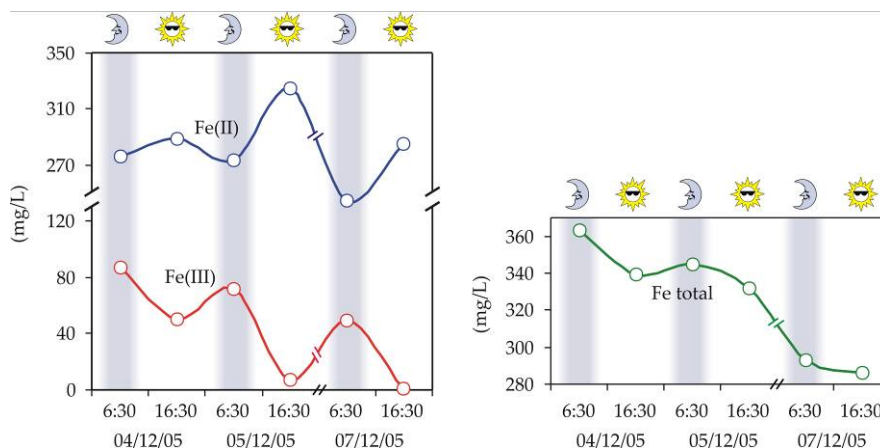


Figura IV.4.27. Variaciones en los contenidos de Fe total, Fe(II) y Fe(III) en las muestras analizadas los días 4, 5 y 7 de diciembre de 2005. (Las zonas sombreadas corresponden a las horas nocturnas)

4.3. CONCLUSIONES

Según los resultados obtenidos en este cuarto apartado se pueden establecer las siguientes conclusiones:

- La especie de arsénico más abundantes en la cuenca del Odiel y en el río Tinto es la inorgánica As(V). La especie As(III) también ha sido hallada aunque en menor concentración.
- La concentración de arsénico total disuelto en las aguas del río Tinto es mayor que en el río Odiel, no obstante, el As (III) representa un 0.5% del arsénico total en el río Tinto mientras que en el Odiel representa un 9%.
- Las mayores concentraciones de arsénico se encuentran en los cursos de agua más cercanos a las instalaciones mineras. A medida que los cursos de agua están más alejados de los focos de contaminación, la concentración en ambas especies disminuye por la adsorción/coprecipitación con los oxihidróxidos de Fe.
- En el río Odiel, las subcuencas más afectadas por arsénico son la cuenca de la rivera del Meca y la subcuenca del Odiel, mientras que en la del Oraque solo se han observado concentraciones de arsénico en su último tramo debido a los aportes de las minas de Tharsis. El río Tinto presenta contaminación por arsénico a lo largo de todo su recorrido.
- El As(III) es más abundante en la parte más baja de la cuenca del Odiel. Además, la proporción de esta especie es mayor en las estaciones húmedas respecto a las secas.

- Se observa una tendencia cíclica diaria en los valores de las propiedades físico-químicas. Durante las horas de sol la temperatura del agua, concentración en oxígeno disuelto, conductividad eléctrica y potencial rédox son mayores, mientras que los valores de pH son mayores en las horas nocturnas.
- Los contenidos de las especies de arsénico muestran variaciones cíclicas diarias debido a procesos de fotooxidación del As(III), de manera su concentración durante las horas diurnas llega a ser la mitad que durante las horas nocturnas. El As(V) muestra un comportamiento inverso.
- Las especies de Fe también muestran una tendencia cíclica diaria. El aumento en las concentraciones de Fe(II) y la disminución de Fe(III) durante las horas diurnas probablemente se deba a dos procesos simultáneos: fotoreducción y precipitación del Fe(III).

5. PROCESOS DE ATENUACIÓN DE LA CONTAMINACIÓN EN EMBALSES AFECTADOS POR AMD

Las aguas embalsadas, ya sean humedales, lagos, etc., han sido frecuentemente utilizados como filtros biológicos ayudando a solventar un amplio rango de problemas relacionados con el medioambiente y con la calidad del agua (Greenway y Simpson, 1996). Son muchas las investigaciones realizadas sobre la utilización de los embalses naturales, pantanos, lagos, etc., para el tratamiento de eliminación de contaminantes del agua con objeto de disminuir el impacto producido al ecosistema o directamente al ser humano. En esta misma línea, estos medios también han sido utilizados para el tratamiento del drenaje ácido de minas (Dinges, 1982; Debusk et al., 1996; Cole, 1998; Gray et al., 2000; Groudev et al., 2001).

Estos sistemas se basan en procesos básicos como asimilación de nutrientes por las plantas, degradación y oxidación bacteriana de contaminantes, sedimentación y absorción de partículas y sustancias disueltas en el agua sobre el sustrato, etc. (Ellis et al., 1994; Tam y Wong, 1994).

Los mecanismos que tienen lugar en un embalse natural para la eliminación de metales ocurren principalmente gracias a tres factores: factor sólido o sustrato, factor hidrológico y factor vegetación (Sheoran y Sheoran, 2005). En este capítulo se van a estudiar solo los dos primeros factores, para lo cual se ha realizado un estudio de las aguas y sedimentos de dos de los principales embalses de la cuenca del Odiel que reciben efluentes afectados por drenaje ácido de minas.

El embalse del Sancho (Figura IV.5.1A) se encuentra ubicado en la cuenca de la rivera del Meca al norte de la localidad de Gibraleón. Posee una capacidad de 58.3 hm³ y una superficie de 427 hectáreas. Fue construido en 1962 y pertenece a la planta industrial de celulosa E.N.C.E. El principal aporte de este embalse es la rivera del Meca, que recibe los aportes ácidos de los lixiviados de las minas de Tharsis y La Lapilla. Poco antes de la entrada al embalse la rivera del Meca posee un pH medio de 3.5 y concentraciones de 7 mg/L de Cu, 14 mg/L de Zn, 0.5 mg/L de Co, 240 µg/L de Pb, etc. Las aguas del embalse del Sancho indican una evidente contaminación metálica con concentraciones medias de 3 mg/L de Al, 0.6 mg/L de Cu, 1.6 mg/L de Zn, 13 µg/L de Pb, así como valores de pH próximos a 4 durante todo el año (Capítulo IV, apartado 1.2.3).

El embalse del Olivargas (Figura IV.5.1B) fue construido en 1982 para el uso industrial de las plantas de mina de Almagrera. Se halla sobre la rivera del Olivargas en la cuenca del Odiel. Posee una capacidad de 29 hm³ y una superficie de 240 hectáreas.

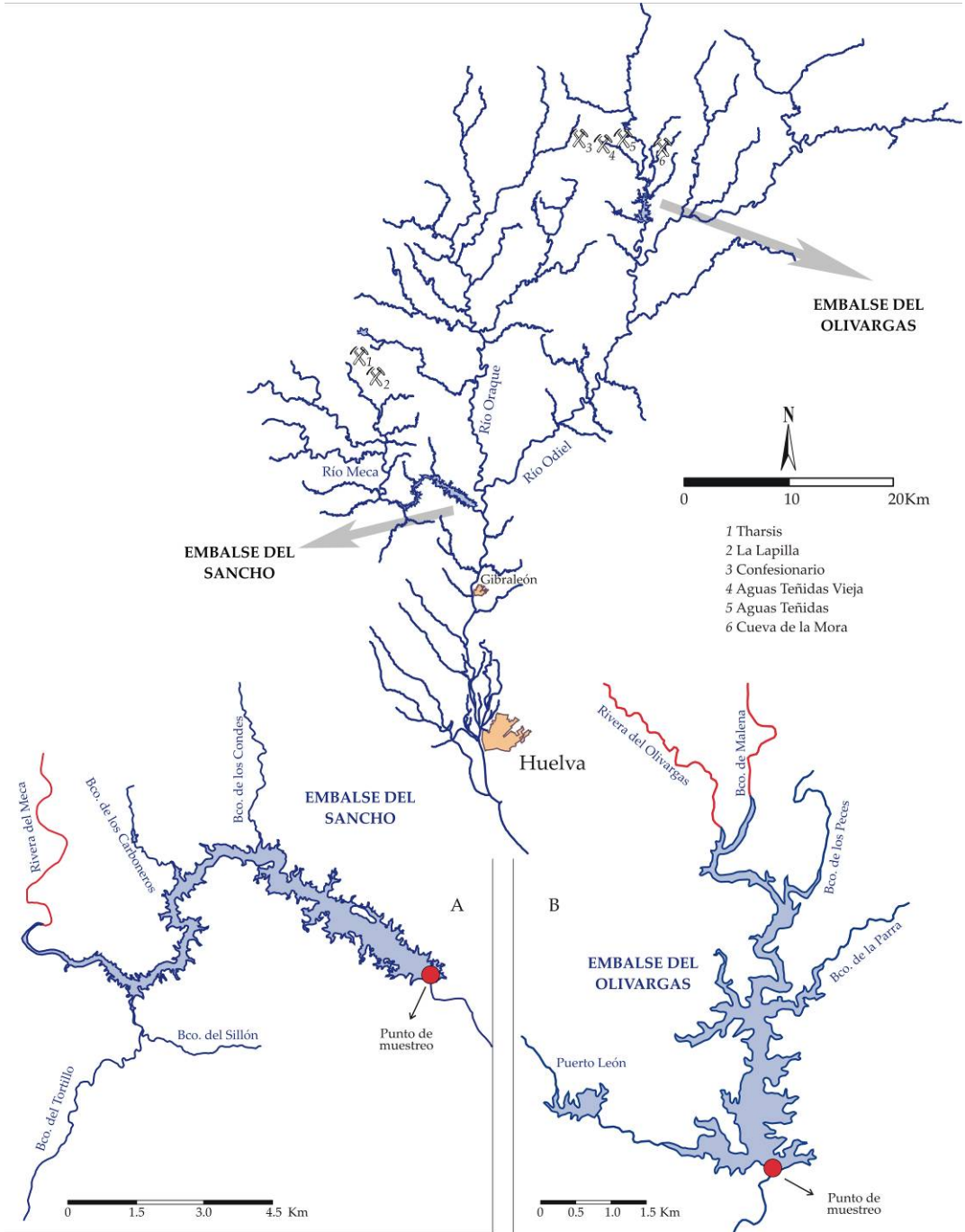


Figura IV.5.1. Localización de los embalses del Sancho (A) y Olivargas (B). (Los trazos de color rojo corresponden a los arroyos afectados por AMD)

Este embalse recibe los efluentes ácidos de la minas de Cueva de la Mora, Aguas Teñidas, Aguas Teñidas Vieja y Confesionarios a través de la rivera del Olivargas y del barranco de Malena. Los contaminantes más destacados de estos lixiviados son Fe, Pb y sobre todo Zn, del que se han observado concentraciones medias de 425 mg/L (Capítulo IV, apartado 1.3.5). Las aguas del embalse mantienen durante todo el año condiciones de pH neutro y bajos valores de conductividad eléctrica inferiores a 200 $\mu\text{S}/\text{cm}$, no obstante los análisis químicos realizados denotan una ligera contaminación metálica: 0.8 mg/L de Zn, 16 $\mu\text{g}/\text{L}$ de Sn, 10 $\mu\text{g}/\text{L}$ de Pb, etc.

El principal objetivo de este capítulo es estudiar los principales procesos físico-químicos, hidroquímicos y mineralógicos que se producen en estos embalses y evaluar los mecanismos de atenuación de la contaminación minera que reciben.

5.1. PARÁMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DE LOS PERFILES VERTICALES

Las propiedades físico-químicas del agua en un embalse tienen una gran influencia en los procesos biológicos. La mayor densidad del agua se alcanza a los 4^o C. A medida que aumenta la profundidad se modifica la temperatura de las aguas produciéndose una estratificación estacional más o menos estable dependiendo del clima de la zona. En zonas templadas, durante los meses más cálidos, el agua de los embalses se calienta por la radiación solar de manera que la superficie está a mayor temperatura y tiene una densidad menor. A esta capa se la denomina epilimnion. Esta capa se sitúa sobre una capa de agua más fría llamada hipolimnion. La zona de transición que separa ambas capas se denomina termoclina o metalimnion. La profundidad a la que se establece la termoclina es muy importante pues determinará el grosor del epilimnion e hipolimnion.

En los lagos o embalses profundos la estratificación puede permanecer durante todo el verano. Debido a los procesos degradativos y consumidores de oxígeno, el hipolimnion y el sedimento se convierten en anaeróbicos. Por el contrario, y debido a que el epilimnion está en contacto con el aire, éste permanece aeróbico. Por tanto, la estratificación tiene como consecuencia un gradiente de las condiciones rédox y de los parámetros químicos.

Durante los meses de menor temperatura, el epilimnion se enfría. Si la temperatura del epilimnion llega a ser igual a la del hipolimnion puede darse una mezcla de las dos capas, produciendo la rotura de la estratificación. Esto es lo que se denomina como *turnover*, produciendo una circulación del agua de las capas inferiores a las superiores y viceversa.

En función de cómo se produzca el proceso de mezcla existen diferentes tipos de lagos o embalses:

- Amícticos: aquellos donde el agua nunca circula. Se trata generalmente de lagos cubiertos permanentemente por el hielo, de forma que se encuentran protegidos de los efectos de agitación del viento y de otros fenómenos meteorológicos.
- Monomícticos: aquellos que presentan un solo periodo de mezcla al año.

- Dimícticos: aquellos que presentan una cubierta de hielo durante el invierno y que se mezclan dos veces al año; en otoño, antes de que el hielo forme una cubierta y en primavera, después del deshielo.
- Polimícticos: aquellos que presentan muchos periodos de mezcla o una continua circulación durante todo el año. Los periodos de mezcla son promovidos mayormente por fluctuaciones diurnas en temperatura, y no necesariamente por cambios estacionales.
- Meromícticos: aquellos que la circulación se produce de forma incompleta. En ellos el hipolimnio permanece sin movimiento y anóxico.
- Oligomícticos: aquellos donde no se observan cambios climáticos marcados y por tanto la temperatura permanece más o menos constante durante todo el año. Son propios de ambientes tropicales, desarrollándose una estratificación estable.

Son muchas las investigaciones realizadas sobre el comportamiento hidroquímico y mineralógico en las cortas mineras inundadas (Blodau et al., ; Doyle y Runnells, 1997; Eary, 1999; Knöller et al., 2004; Regenspurg et al., 2004), e incluso en lagos naturales afectados por drenajes ácidos de mina (Luther et al., 2003; Guthrie et al., 2005). En general los procesos físico-químicos que ocurren en los lagos son muy parecidos a los que ocurren en los embalses, pero con las variaciones que pudieran ocurrir debido al vertido de agua por el fondo de la presa.

La morfología de un lago o embalse, particularmente la relación entre profundidad y área superficial, es la variable más importante que controla la circulación vertical del agua (Anderson et al., 1985). La profundidad relativa es un parámetro que comúnmente es utilizado para comparar la morfología de los lagos. Según Wetzel (1983) la profundidad relativa de un lago se define como la profundidad máxima expresada como porcentaje del diámetro medio, pudiendo calcularse a partir de la ecuación IV.5.1, donde Z_m es la profundidad máxima y A_o el área superficial de la cubeta.

$$\text{Profundidad relativa} = 50 Z_m \sqrt{\pi} / \sqrt{A_o} \quad (\text{IV.5.1})$$

Los lagos con una baja profundidad relativa son más propensos a experimentar el *turnover*, mezclándose toda la columna vertical de agua. A medida que la profundidad relativa aumenta, es más difícil la mezcla en toda la columna vertical del agua debido a que la energía necesaria para que dicho proceso se produzca es mucho mayor (Anderson et al., 1985; Doyle y Runnells, 1997).

Los lagos con profundidad relativa menores del 2% poseen características holomícticas, esto es, se produce una mezcla de agua completa en toda la columna vertical. En estos medios las capas del epilimnion y termoclina se ven sometidas a mayores variaciones de espesor, llegando a mayores profundidades después del verano. En cambio, los lagos con profundidad relativa superiores al 5% poseen características meromícticas, esto es, la mezcla de agua no se produce completamente, las capas de epilimnion y metalimnion serán menos

profundas y sufriran menores variaciones de espesor a lo largo del año (Walker y Likens, 1975; Anderson et al., 1985; Doyle y Runnells, 1997).

Obviando las evidentes diferencias morfológicas entre un lago natural y un embalse, se ha estimado la profundidad relativa de los embalses de nuestro estudio, con objeto de compararlos en cuanto a morfología se refiere. Para ello se ha considerado como profundidad máxima los valores más altos obtenidos en los diques, y que corresponden a los muestreos de junio de 2004 para el Olivargas (32 metros) y de marzo de 2004 para el Sancho (33 metros). La tabla IV.5.1 recoge las características morfológicas de los embalses del Sancho y Olivargas, e indica que la profundidad relativa (calculada a partir de la ecuación IV.5.1) del embalse del Olivargas (1.8%) es algo superior a la del embalse del Sancho (1.4%).

Tabla IV.5.1. Dimensión de los embalses Sancho y Olivargas

	A_o (km ²)	Z_m (km)	Profundidad relativa (%)
Sancho	4.27	0.033	1.4
Olivargas	2.40	0.032	1.8

Z_m : Profundidad máxima; A_o : área superficial

Según la clasificación de Wetzel (1983) en función de la profundidad relativa, los embalses del Sancho y Olivargas poseen características claramente holomícticas, produciéndose la mezcla vertical de agua completamente, aunque esta mezcla estaría más favorecida en el embalse del Sancho.

El embalse del Sancho es un embalse activo ya que sigue siendo utilizado por la planta industrial E.N.C.E. a la que actualmente se le asignan 20 hm³/año, según el Plan Hidrológico II (Confederación Hidrográfica del Guadiana).

El embalse del Olivargas era utilizado por las plantas de Almagrera pero actualmente no es explotado. La extracción de agua de la presa del Sancho puede hacer que la termoclina se encuentre a mayor profundidad.

La tabla IV.5.2 resume los parámetros físico-químicos de los perfiles realizados en las seis campañas (los datos se encuentran en la tabla A1.3 y A1.4 del anexo A1). Los valores en el epilimnion e hipolimnion se mantienen muy constantes, por lo que los datos recogidos en la tabla corresponden al promedio obtenido en dichas capas. Aunque la profundidad del inicio del hipolimnion queda perfectamente determinada en los seis muestreos, existen dudas con respecto al espesor de dicha capa ya que al realizar los perfiles desde los diques de contención puede haber factores que hacen variar la morfología del fondo como la proximidad a las paredes del dique, objetos voluminosos depositados en el fondo por desechos, etc. Por lo tanto, solo se indican en la tabla la profundidad de inicio del hipolimnion.

Tabla IV.5.2. Propiedades físico-químicas en el embalse del Olivargas y embalse del Sancho en los seis muestreos realizados.

	Embalse Olivargas						Embalse Sancho					
	h (m)	T (°C)	CE ($\mu\text{S/cm}$)	pH	OD (mg/L)	Eh (mV)	h (m)	T (°C)	CE ($\mu\text{S/cm}$)	pH	OD (mg/L)	Eh (mV)
23/03/2004												
Epilimnion	0-3	16.5	151	6.9	8.5	375	0-10	16.1	340	4.3	8.3	675
Metalimnion	3-7	16.0-11.2	151-156	7.0	8.6-6.6	384-413	10-12	16.1-13.5	240-348	4.3	8.3-8.1	683-722
Hipolimnion	7	10.7	168	6.8	4.9	401	12	12.8	365	4.3	5.9	738
Fondo	18	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	32	12.4	371	4.3	3.4	375
22/06/2004												
Epilimnion	0-5	25.2	187	7.2	10.1	345	0-10	24.8	359	4.2	9.0	645
Metalimnion	5-11	23.6-11.3	182-156	7.2-6.7	12.4-3.2	358-412	10-20	24.8-14.1	359-343	4.2-4.1	12.3-5.4	652-726
Hipolimnion	11	11.0	170	6.5	2.7	382	20	13.5	360	4.2	2.9	731
Fondo	32	10.9	247	7.2	0.0	73.7	28	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
09/09/2004												
Epilimnion	0-5	24.9	211	7.3	8.8	393	0-12	25.3	373	4.1	8.9	578
Metalimnion	5-11	24.8-11.7	211-155	7.3-6.4	11.8-1.2	395-436	12-22	25.2-14.1	373-323	4.1-4.6	12.3-0.1	662-496
Hipolimnion	11	11.2	169	6.3	0.3	443	22	13.6	331	4.5	0.0	510
Fondo	27-31	11.2	241	7.3	0.0	70.4	27	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
15/10/2004												
Epilimnion	0-7	20.8	205	7.1	9.3	323	0-18	22.5	366	4.1	8.7	571
Metalimnion	7-11	20.8-12.1	205-161	6.5-6.4	9.3-0.6	324-358	18-24	22.3-13.8	365-310	4.1-5	8.5-0.2	578-284
Hipolimnion	11	11.3	171.5	6.5	0.1	321	24	13.5	318	4.7	0.1	387
Fondo	29-31.5	13.2	257	7.2	0.0	46.8	28	16.9	325	6.6	0.0	58
04/05/2005												
Epilimnion	0-5	21.7	222	7.5	9.3	375	0-9	20.2	369	4.3	9.1	571
Metalimnion	5-10	20.8-11.1	221-217	7.5-7.6	9.4-11.7	386-402	9-12	20.1-13.4	369-360	4.3	9-10.5	598-702
Hipolimnion	10	9.7	221	7.3	7.7	411	12	12.2	360	4.4	9.3	642
Fondo	23	9.3	281	7.3	0.5	-15.7	28	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
06/10/2005												
Epilimnion	0-6	22.4	253	7.9	7.2	310	0-16	23.2	396	4.1	7.1	633
Metalimnion	6-12	22.3-11.6	252-217	7.7-6.8	7.1-3.5	312-368	16-19	22.9-14.0	393-354	4.2-4.3	6.9-1-9	642-678
Hipolimnion	12	10.2	227	6.6	0.4	313	19	13.2	355	4.3	1.8	679
Fondo	30	10.1	262	6.9	0.0	19.5	23	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

h: profundidad; T: temperatura; CE: conductividad eléctrica; OD: oxígeno disuelto; n.d.: capa no detectada

Los datos del metalimnion corresponden a los valores máximos y mínimos encontrados en esta capa. Los datos de fondo corresponden al valor promedio obtenido antes de que la sonda multiparamétrica entrara en contacto con el sedimento, siempre y cuando se observara un cambio en los parámetros físico-químicos. La representación gráfica de estos parámetros en los seis muestreos se recoge en las figuras IV.5.2 y IV.5.3 para los embalses del Olivargas y Sancho, respectivamente.

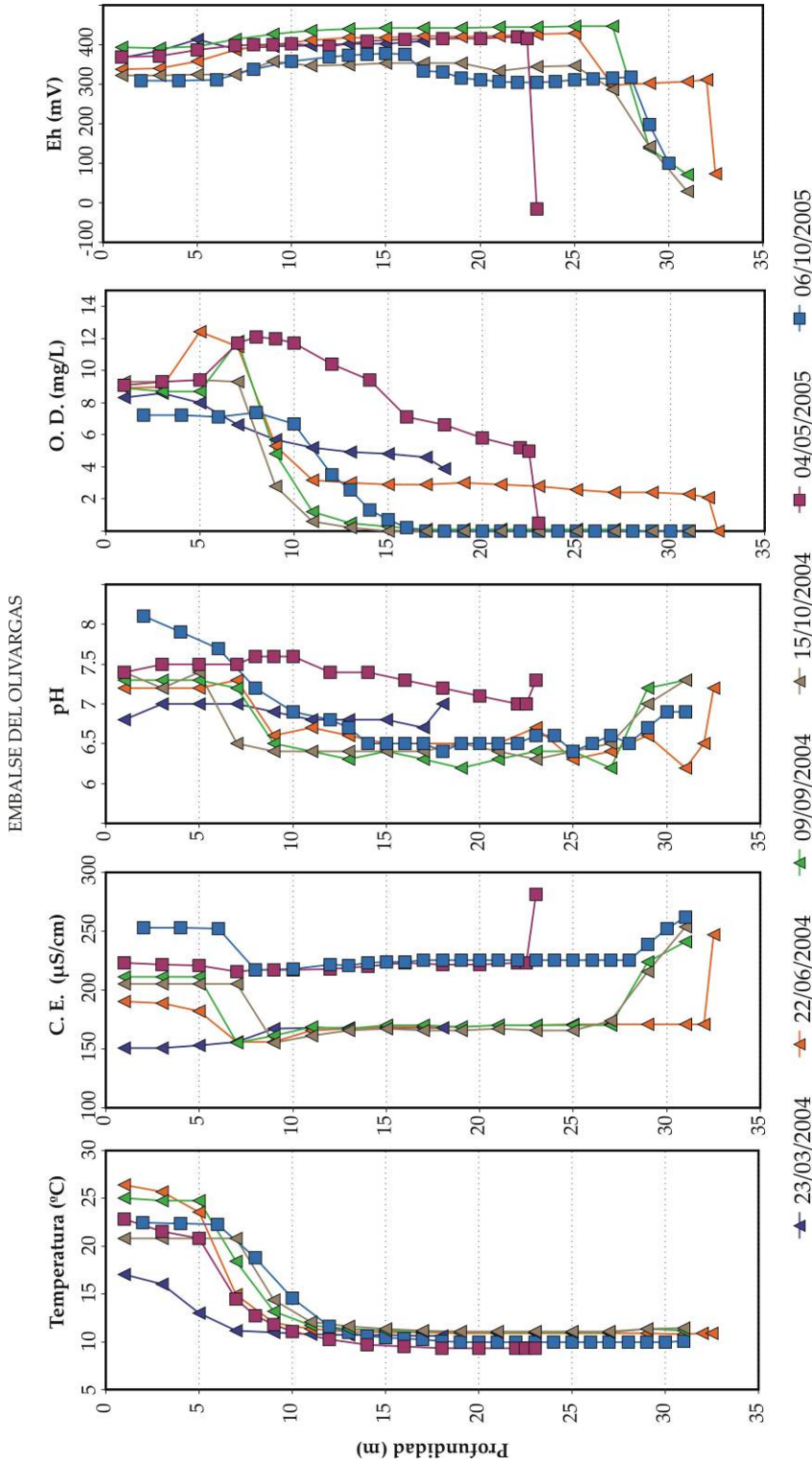


Figura IV.5.2. Perfiles verticales de los parámetros físico-químicos en el embalse del Olivargas.

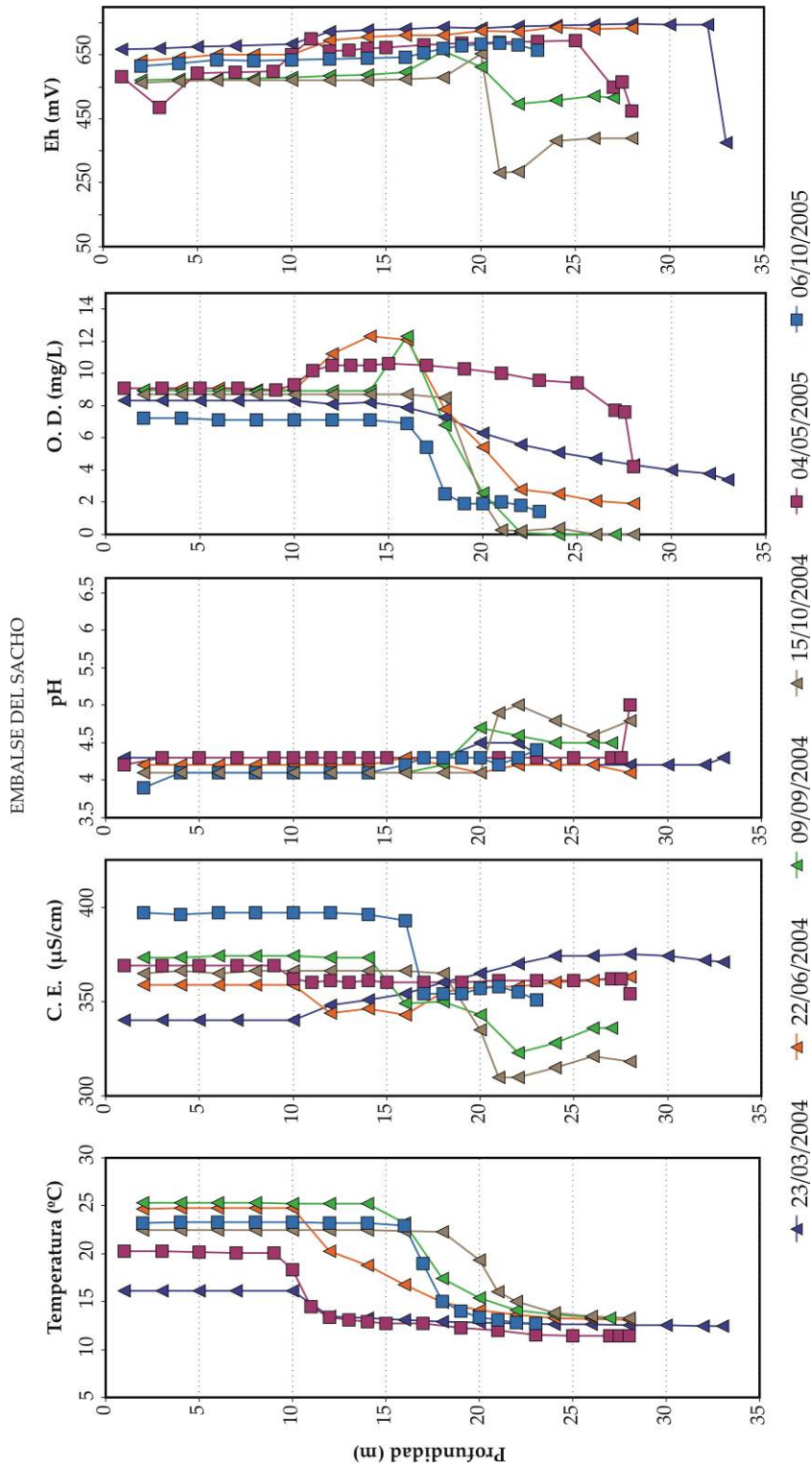


Figura IV.5.3. Perfiles verticales de los parámetros físico-químicos en el embalse del Sancho.

5.1.1. Temperatura

La temperatura del agua en el epilimnion depende de la temperatura ambiente exterior. En ambos embalses la temperatura del epilimnion aumenta aproximadamente desde los 15°C en los meses más fríos hasta los 25°C en los meses más cálidos.

Los embalses del Olivargas y Sancho se comportan como lagos monomícticos y holomícticos, es decir, presentan un único periodo anual de mezcla completa en el invierno, seguido de otro periodo de estratificación estival. Durante el invierno se produce la mezcla de agua o turnover, y toda la columna de agua tiene una temperatura homogénea cercana a 11°C en el embalse del Olivargas y 13°C en el Sancho. Después del invierno, a medida que las capas de agua superiores se calientan, se va desarrollando de nuevo la estratificación térmica, que es máxima a finales del verano (Sarmiento et al., 2005g; 2005h).

En el hipolimnion la temperatura prácticamente no varía a lo largo del año, siendo en torno a 11°C en el embalse del Olivargas y alrededor de 13°C en el Sancho.

El espesor del metalimnion en el embalse del Sancho sufre mayores variaciones que el del Olivargas a lo largo del año. En la figura IV.5.4 se han representado las variaciones del espesor de las capas de epilimnion y metalimnion para ambos embalses. Las diferencias entre ambos embalses posiblemente están relacionadas con la profundidad relativa de los embalses.

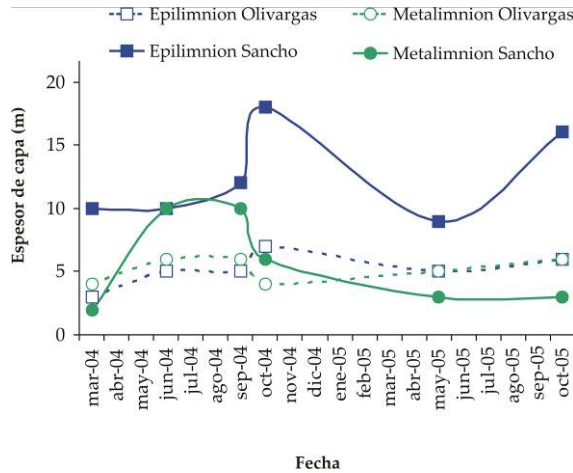


Figura IV.5.4. Evolución temporal del espesor medio del epilimnion y metalimnion de los embalses Olivargas y Sancho.

La capa de hipolimnion en el embalse del Sancho se encuentra a partir de los 12 metros de profundidad después del invierno, mientras que después de los meses de máxima estratificación comienza a partir de los 24 metros. En el embalse del Olivargas la profundidad del límite superior del hipolimnion varía entre los 7 metros después de la

mezcla del invierno, hasta los 11 metros después del verano. Estas consideraciones son de especial interés ya que en la capa de hipolimnion es donde se van a dar los procesos más importantes desde el punto de vista de la atenuación de la contaminación, relacionados con la formación de sulfuros metálicos.

La figura IV.5.5 representa la evolución temporal de la temperatura media del agua en ambos embalses, observándose un aumento de la temperatura en los meses más cálidos, y un decrecimiento en los meses más fríos. Estas variaciones de temperatura son más bruscas en el epilimnion y casi imperceptibles en el hipolimnion. Ambos embalses poseen una temperatura similar en la capa de epilimnion, mientras que es notable la mayor temperatura de las capas más profundas en el embalse del Sancho.

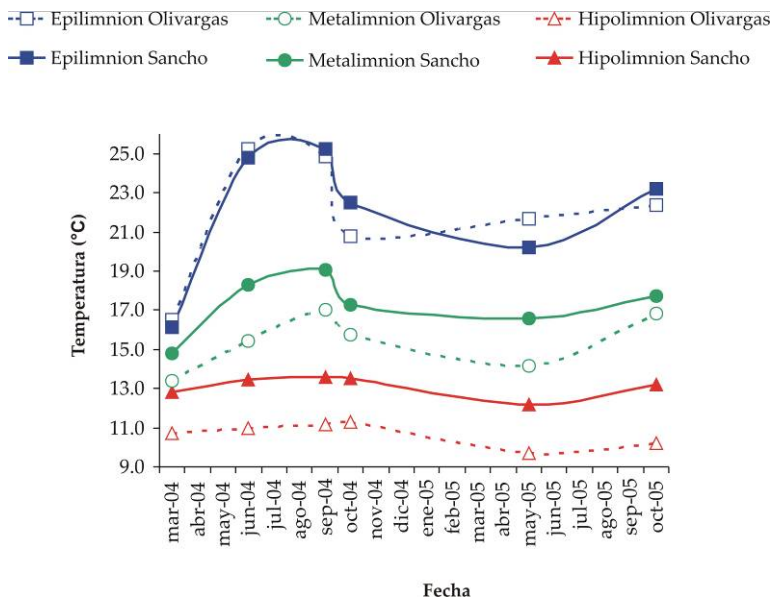


Figura IV.5.5. Evolución temporal de la temperatura media en el epilimnion, metalimnion e hipolimnion de los embalses del Olivargas y Sancho.

5.1.2. Conductividad eléctrica

En el embalse del Olivargas la conductividad eléctrica muestra una gran diferencia entre los años 2004 y 2005 (Figura IV.5.2). Esto puede ser debido a una disminución en las precipitaciones en el año 2005, en torno a un 25% menos que en 2004 (Tabla IV.5.3). Esta diferencia de conductividad no es tan evidente en el embalse del Sancho, no obstante los valores medios de cada capa también muestra un aumento en el año 2005, tal y como se puede observar en la figura IV.5.6.

Tabla IV.5.3. Precipitación acumulada en tres estaciones climatológicas de la provincia de Huelva en los años 2004 y 2005

Código estación	6	7	8	
Localidad	Aroche	Puebla de Guzmán	El Campillo	
Latitud	37°57'34"N	37°33'12"N	37°39'44"N	
Longitud	06°56'37"W	07°14'49"W	06°35'53"W	
Altitud	299	288	406	
	Precipitación acumulada (mm)			Media
2004	403.8	356.4	641.4	467
2005	391.5	316.2	350.8	353

Fuente: Conserjería de Agricultura y Pesca, Junta de Andalucía (<http://www.portalbesana.com>)

La conductividad en el epilimnion del embalse del Olivargas muestra una tendencia similar a la temperatura. Tras el invierno del 2004, la conductividad eléctrica aumenta progresivamente desde 150 $\mu\text{S}/\text{cm}$ en el mes de marzo a 210 $\mu\text{S}/\text{cm}$ en el mes de septiembre (Figura IV.5.2), a partir de cuando empieza a disminuir. La misma evolución ocurre en el año 2005. De igual manera ocurre en el embalse del Sancho, aumentando la conductividad en el 2004 desde 340 $\mu\text{S}/\text{cm}$ a 370 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (Figura IV.5.3). Esto es debido probablemente al efecto de la evaporación y concentración de sales que se produce en la capa superficial del embalse a lo largo del estiaje.

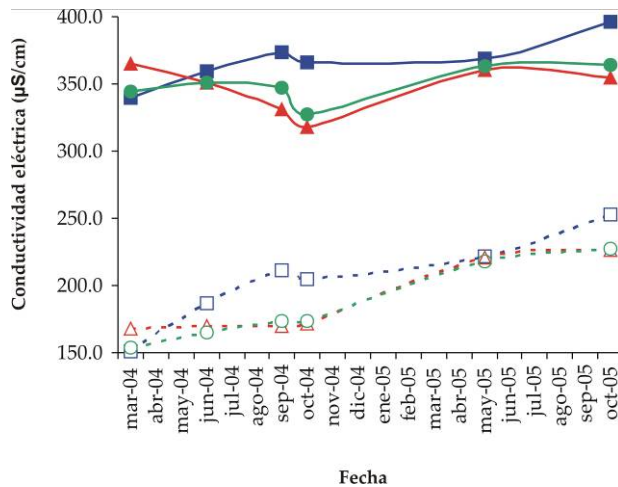


Figura IV.5.6. Evolución temporal de la conductividad eléctrica media del epilimnion, metalimnion e hipolimnion en los embalses del Olivargas y Sancho.

La conductividad eléctrica disminuye en la zona de la termoclina hasta llegar al hipolimnion, donde se mantiene prácticamente constante. Esta tendencia se encuentra invertida en el mes de marzo de 2004 en ambos embalses debido probablemente a procesos

de dilución del agua superficial de los embalses originados por las precipitaciones registradas los días previos al muestreo.

Por último, es notable un incremento de la conductividad eléctrica en la zona más profunda del hipolimnion del embalse del Olivargas (Figura IV.5.3). En los muestreos realizados en septiembre y octubre este aumento en la conductividad se empieza a observar a menor profundidad. En el Sancho también se produce este aumento.

5.1.3. Oxígeno disuelto.

La figura IV.5.7 muestra la evolución temporal de la concentración media de oxígeno disuelto en las capas de epilimnion, metalimnion e hipolimnion de los dos embalses. En el epilimnion la concentración de oxígeno no sufre grandes variaciones, permaneciendo prácticamente constante durante todo el año. En las capas inferiores la concentración de oxígeno disuelto disminuye fuertemente en los periodos de estratificación térmica.

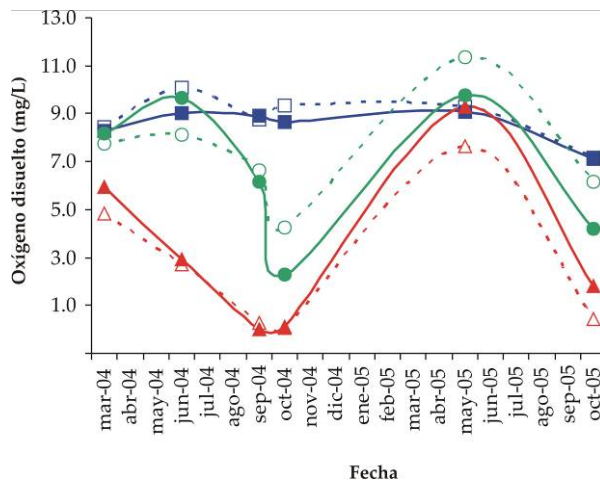


Figura IV.5.7. Evolución del contenido medio en oxígeno disuelto en el epilimnion, metalimnion e hipolimnion de los embalses del Olivargas y Sancho.

En los meses donde se forma la estratificación térmica (mayo, junio y septiembre), la concentración de oxígeno disuelto en la columna vertical de agua de los dos embalses define una curva ortograda, es decir, la concentración de oxígeno en el epilimnion es ligeramente menor que en el comienzo del metalimnion, debido a que el fitoplancton se encuentra situado en el límite epilimnion-metalimnion. En los periodos de mayor estratificación térmica (marzo y octubre) la concentración de oxígeno sigue una distribución clinograda, donde las máximas concentraciones de oxígeno se encuentran en el epilimnion. En los estratos superiores, donde la concentración de oxígeno es más elevada, se desarrolla la

fotosíntesis con mayor intensidad, lo que genera gran cantidad de biomasa que se va sedimentando y descomponiendo. Este proceso de descomposición consume oxígeno, por lo que en el hipolimnion la concentración de oxígeno es mucho menor que en capas menos profundas. En el embalse del Olivargas se llegan a condiciones completamente anóxicas en los meses de septiembre de 2004 y octubre de 2004 y 2005. En el embalse del Sancho también se han hallado condiciones similares en septiembre y octubre de 2004. La zona anóxica es mucho más potente en el caso del Olivargas (Figura IV.5.2) debido a la menor profundidad a la que se encuentra la termoclina, como se ha comentado anteriormente.

5.1.4. pH

En el Sancho los valores de pH son muy constantes a lo largo de la columna de agua (en torno a 4) en todos los muestreos (Figura IV.5.3). Por el contrario en el Olivargas el pH varía entre 6.5 - 8 en el epilimnion, aumentando en el estiaje y disminuyendo después del *turnover* (Figura IV.5.2).

La estratificación condiciona las variaciones de pH (Figura IV.5.8). Después del invierno (marzo de 2004) los valores de pH en toda la columna de agua apenas varían debido a la homogeneización por el efecto del *turnover*, siendo en torno a 7 para el Olivargas y 4 en el Sancho.

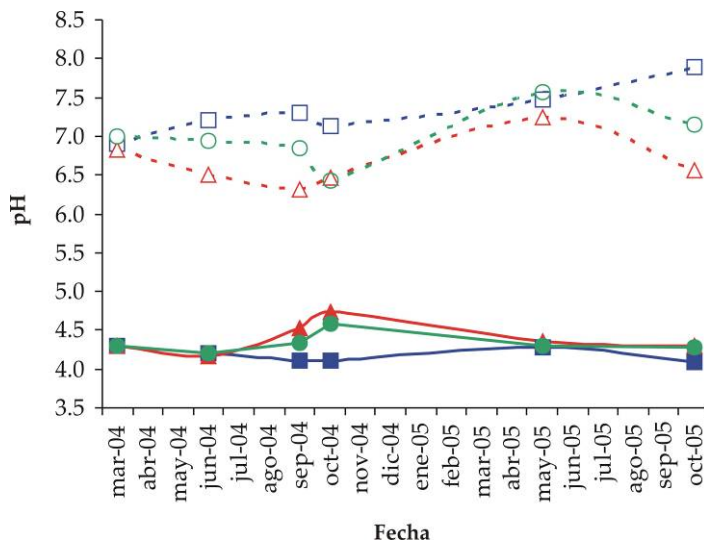


Figura IV.5.8. Evolución temporal del pH medio en el epilimnion, metalimnion e hipolimnion de los embalses del Olivargas y Sancho.

En la termoclina de ambos embalses en los meses de mayor estratificación térmica ocurren procesos diferentes. Mientras que en el Olivargas se produce una disminución del pH, en el

Sancho el pH aumenta. Este hecho también debe estar asociado a la diferencia de profundidad del hipolimnion entre ambos embalses. En el Sancho el metalimnion se encuentra en capas muy profundas casi cercanas al sedimento del fondo. El aumento de pH en el embalse del Olivargas no llega a producirse hasta llegar a las capas de fondo (Figura IV.5.2).

5.1.5. Potencial rédox

En el embalse del Olivargas los valores de Eh se mantienen prácticamente constantes en todo el perfil vertical excepto en las capas más profundas en donde se observa una fuerte disminución del potencial rédox (Figura IV.5.2), siendo más acusada en los meses de máxima estratificación. No se observa un patrón claro en la evolución del Eh a lo largo del año (Figura IV.5.9).

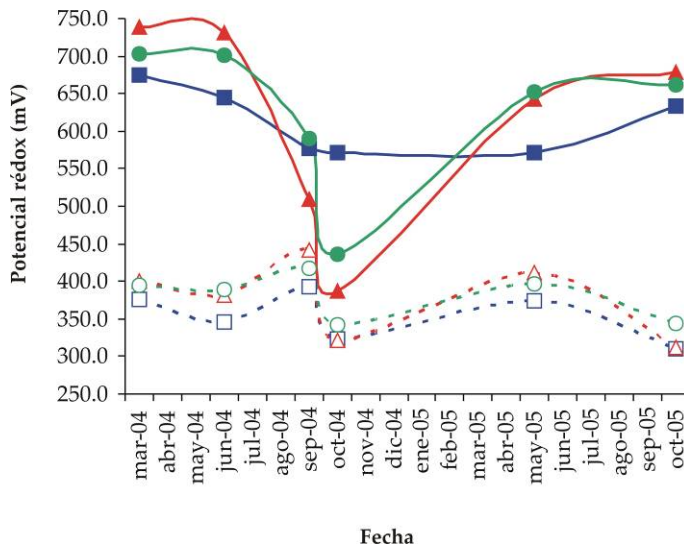


Figura IV.5.9. Evolución del potencial rédox en el epilimnion, metalimnion e hipolimnion de los embalses del Olivargas y Sancho.

En el embalse del Sancho el epilimnion se mantiene en el rango entre 550 y 650 mV durante todo el año. En los meses de máxima estratificación se observa un fuerte descenso del Eh en la parte más profunda de la columna vertical (Figura IV.5.3 y IV.5.9) que coincide con un aumento del pH y una disminución de la conductividad eléctrica.

El brusco descenso del potencial rédox en las capas más profundas de ambos embalses viene acompañado de la ausencia de oxígeno disuelto y el aumento del pH. No obstante existe una diferencia en cuanto a la conductividad eléctrica, aumentando en el caso del Olivargas y disminuyendo en el Sancho. Esto hace pensar en una reducción anaeróbica de sulfatos en el

fondo de los embalses, implicando una producción de alcalinidad y un aumento del pH. El aumento de alcalinidad viene acompañado en el Olivargas con un aumento en la conductividad eléctrica mientras que en el Sancho este aumento no se produce posiblemente debido a que la alcalinidad se desprende en forma de CO₂ a esos bajos valores de pH.

5.2. PROCESOS QUÍMICOS Y MINERALÓGICOS EN LOS EMBALSES AFECTADOS POR DRENAJES ÁCIDOS DE MINA

Una amplia variedad de procesos químicos relacionados con los sedimentos de un embalse favorecen la disminución en la concentración de metales pesados y metaloides en sus aguas.

Uno de los procesos más importantes es el de la adsorción de los elementos disueltos sobre las partículas sólidas del sedimento. Este proceso puede darse bien por intercambio catiónico o por adsorción.

La precipitación y co-precipitación es otro de los procesos químicos importantes relacionado con el mecanismo de la atenuación de la contaminación por metales pesados. Carbonatos y fosfatos metálicos, sulfatos insolubles, óxidos o hidróxidos son ejemplos de los compuestos que pueden precipitar reduciendo la movilidad de los metales en agua.

Todos estos procesos y otros tales como los biológicos derivados del metabolismo bacteriano, etc., pueden producirse en las diferentes capas de agua a lo largo del perfil vertical del embalse, en la interfase agua-sedimento o en el propio sedimento. Que se den dichos procesos dependerá principalmente del pH, del potencial rédox, y de la composición del agua.

En este apartado se pretende profundizar en los procesos de autodepuración natural que se producen en los embalses y que neutralizan, al menos parcialmente en el caso del Sancho, la acidez que reciben. A este respecto es interesante conocer si en el hipolimnion de los embalses se alcanzan condiciones suficientemente reductoras que puedan producir la reducción de los sulfatos del agua y precipitación de sulfuros en el sedimento, u otro tipo de precipitados y reacciones que inmovilicen los metales tóxicos.

5.2.1. Estudio de las aguas en el perfil vertical de los embalses

Coincidiendo con algunos de los perfiles verticales realizados de las características físico-químicas, se tomaron muestras de aguas a distintas profundidades (Tabla III. 1.3, apartado de metodología). Los resultados analíticos para cada muestra se encuentran recogidos en la tabla del anexo A1.5. En este apartado se van a tratar con más detalle dos de los muestreos, uno en los meses de mayor estratificación térmica (septiembre de 2004) y otro al inicio de la estratificación térmica (mayo de 2005). Dichos resultados se han representado mediante gráficos de barras.

En el embalse del Olivargas (Figura IV.5.10), los contenidos medios de los elementos minoritarios (As, Li, Fe, Mn, Pb, Sb, Se y Zn) son en general más elevados en el periodo de máxima estratificación (septiembre de 2004), mientras que el contenido medio de elementos como Ca, Mg, Sr y sulfatos, son levemente mayores en el mes de mayo de 2005.

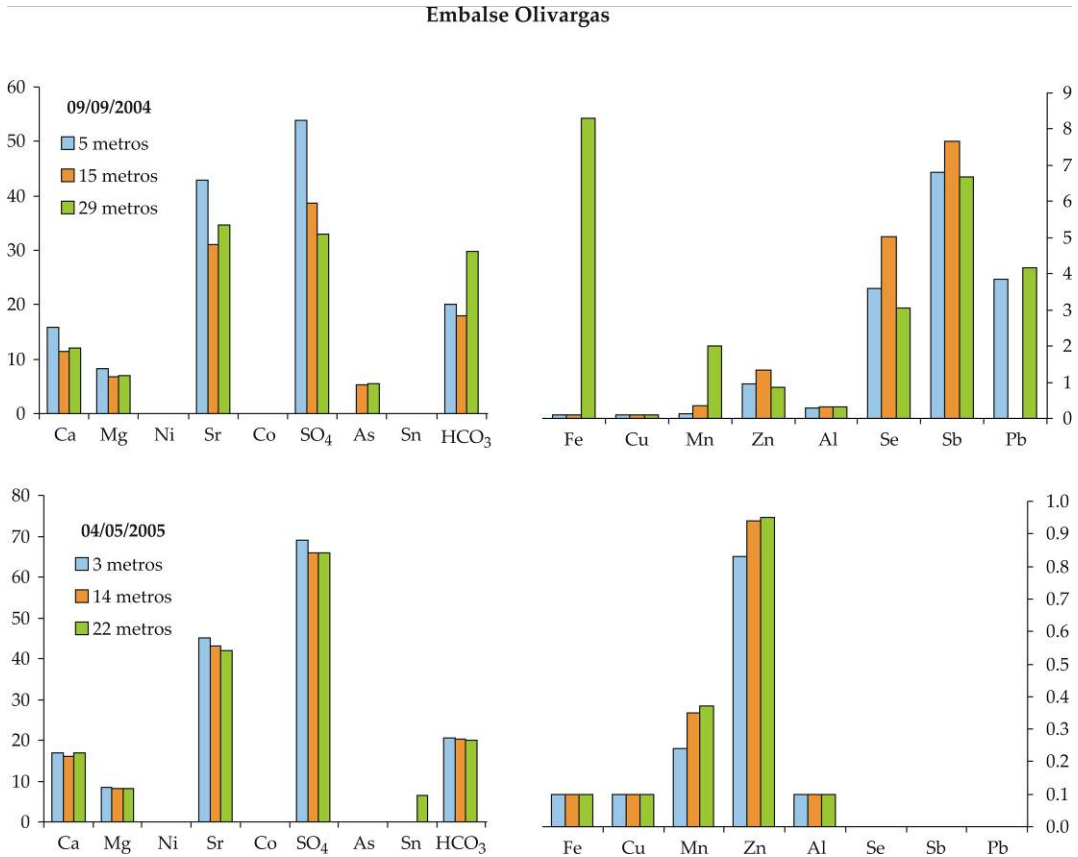


Figura IV.5.10. Parámetros analizados en muestras de agua del embalse del Olivargas a distintas profundidades. (Valores en mg/L excepto Ni, Sr, Co, As, Sn, Se, Sb y Pb en µg/L).

Las muestras tomadas en septiembre de 2004 corresponden al epilimnion (5 m de profundidad) e hipolimnion (15 y 29 m). En este periodo existe un mayor contenido de elementos mayoritarios en el epilimnion, debido a la evaporación del agua por el aumento de las temperaturas. En la muestra a 15 metros de profundidad disminuye la concentración de la mayoría de los elementos excepto Zn, Se y Sb. Por el contrario, en la muestra más profunda (29 m), aumenta el contenido de bicarbonatos (de 18 a 30 mg/L), Fe (de 0.1 a 8.3 mg/L) y Mn (de 0.4 a 2 mg/L) y más levemente el de Sr, Ca, Mg y Pb. El contenido en sulfatos disminuye progresivamente a medida que aumenta la profundidad (de 54 mg/L a 33 mg/L).

En los perfiles realizados en mayo de 2005 los contenidos de los elementos analizados permanecen prácticamente constantes en toda la columna de agua, siendo solamente perceptible una leve disminución del contenido en sulfatos (de 69 a 66 mg/L) y un ligero aumento de Mn y Zn desde las capas más superficiales a las más profundas.

En el embalse del Sancho (Figura IV.5.11), las muestras tomadas en septiembre de 2004 corresponden al epilimnion (6 metros), metalimnion (16 metros) e hipolimnion (24 metros). En este periodo de máxima estratificación se observa una leve disminución de las concentraciones en el metalimnion y un mayor decrecimiento en el hipolimnion. Por ejemplo, la concentración de sulfatos disminuye desde 123 mg/L en la muestra más superficial hasta 112 mg/L en la más profunda.

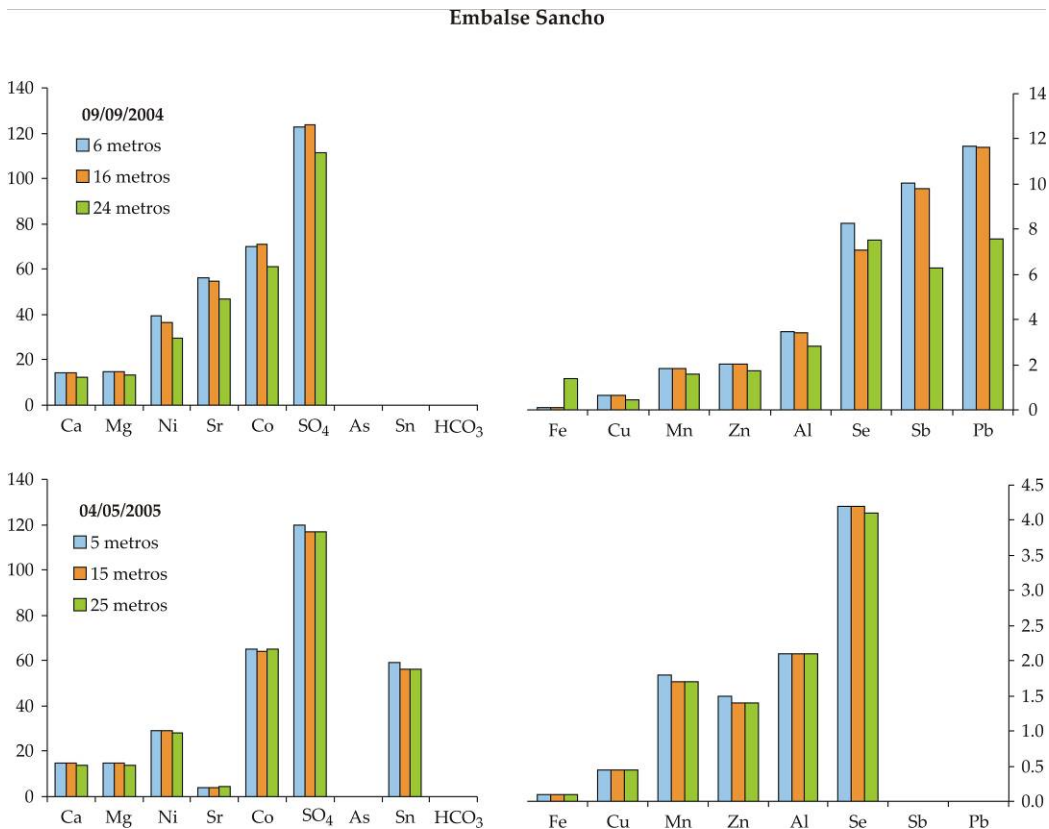


Figura IV.5.11. Parámetros analizados en muestras de agua del embalse del Sancho a distintas profundidades. (Valores en mg/L excepto Ni, Sr, Co, As, Sn, Se, Sb y Pb en µg/L).

Las muestras tomadas en mayo de 2005 (Figura IV.5.11) corresponden al epilimnion (5 metros) y al hipolimnion (15 y 25 metros). Los parámetros analizados apenas presentan variaciones, sobre todo en las dos muestras más profundas pertenecientes al hipolimnion.

No obstante existe una leve disminución en casi todos los parámetros desde el epilimnion al hipolimnion, por ejemplo la concentración de sulfatos disminuye de 120 a 117 mg/L.

En el mes de septiembre en el embalse del Sancho existe una mayor concentración de nutrientes que en el Olivargas. La concentración de NO_3 en el Sancho disminuye desde 2.19 mg/L en el epilimnion hasta 0.4 mg/L en el hipolimnion y de 22 a 15 $\mu\text{g/L}$ de fósforo total. En el Olivargas el contenido en nitratos es muy bajo, mientras que la concentración de fosfatos disminuye de 31 $\mu\text{g/L}$ a 22 $\mu\text{g/L}$ en las capas más profundas.

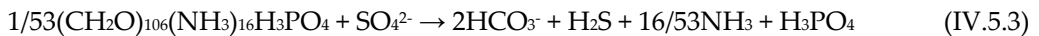
La escasa variación de las concentraciones en la columna de los dos embalses en el mes de mayo de 2005, con respecto al mes de septiembre de 2004, es probablemente debida al *turnover* ocurrido en los meses previos del invierno que produjo la homogeneización de la columna de agua. A medida que las capas más superficiales se calientan y se va formando la estratificación, la composición del agua en las distintas capas varía.

Bajo condiciones reductoras varios microorganismos (ejemplo *Desulfovibrio* y *Desulfotomaculum*) promueven la reducción de sulfatos por materia orgánica. Estas bacterias requieren estrictas condiciones anóxicas para sus procesos respiratorios, utilizando sulfatos y otros compuestos oxidados de azufre (SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, etc.) como aceptores de electrones (Dolla et al., 2006). Las bacterias reductoras de sulfatos tienen un crecimiento óptimo a un pH aproximadamente neutro. Como consecuencia es excretado como un producto final de la respiración el H_2S , por lo que se favorece la formación de sulfuros metálicos, especialmente sulfuros de hierro, por ser normalmente éste metal el más abundante en solución.

En el embalse del Olivargas, la elevación del pH, la disminución del potencial redox y el aumento de la conductividad eléctrica en la zona más profunda del hipolimnion (Figura IV.5.2) en los meses de máxima estratificación, pueden ser debidos a reacciones de reducción de sulfatos, que producirían al mismo tiempo alcalinidad según la reacción simplificada IV.5.2 (Drever, 1997):



Los productos metabólicos de las bacterias reductoras influyen el equilibrio del carbonato y el pH de del agua. Así reacciones como IV.5.2 y IV.5.3 ocasionarán un incremento de 2 moles de bicarbonatos por cada mol de sulfato reducido.



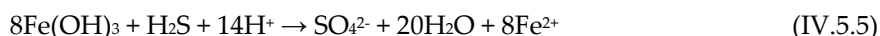
Otra fuente de alcalinidad puede ser debida a la degradación de materia orgánica a través de bacterias reductoras de Fe según la ecuación IV.5.4 (Lovley, 1991; Lowe et al., 2000):



En el embalse del Sancho, también parece detectarse el mismo proceso en el hipolimnion (Figura IV.5.3), produciéndose un ligero incremento de los valores de pH y una disminución

del Eh. Sin embargo en este caso existe una disminución de la conductividad eléctrica que puede deberse a que la alcalinidad producida no es estable a estos valores de pH ó a una mayor precipitación de sulfuros que en el embalse del Olivargas

En el límite óxico-anóxico, el H₂S puede reaccionar rápidamente con los óxidos de Fe de los sedimentos del fondo y formar subsecuentemente sulfuros de Fe, pero también puede ser re-oxidado a S⁰, SO₃²⁻, S₂O₃²⁻ y SO₄²⁻ por otras bacterias o por reacciones químicas abióticas (Stumm y Morgan, 1996), por ejemplo por los oxihidróxidos de Fe presentes en el sedimento según la ecuación IV.5.5 (Peretyazhko et al., 2005).



Sin embargo, en el mes de septiembre la concentración de sulfatos disminuye desde la superficie de los embalses hasta el fondo, un 8.9% en el Sancho y un 39% en el Olivargas, por lo que parece que el proceso anterior de re-oxidación no se produce.

A partir de los resultados en los análisis químicos de las aguas en la columna vertical se han estudiado los índices de saturación de las fases más relevantes para este tipo de aguas con el programa de modelación hidrogeoquímico PHREEQC (Parkhurst y Appelo, 1999) utilizando la base de datos WATEQ4F (Ball y Nordstrom, 1991) y MINTQA2 (Allison et al., 1990).

Las fases oxihidroxidadas y oxihidroxisulfatadas de Fe en la columna de agua de los embalses dependen principalmente del pH. Así, las aguas del embalse del Olivargas se encuentran más saturadas en goethita, schwertmannita y ferrihidrita (Figura IV.5.12) que las del embalse del Sancho, sin presentar grandes variaciones a lo largo del perfil vertical. En ambos embalses la saturación en estas fases disminuye en los meses de mayor estratificación térmica.

Las fases de Al (Figura IV.5.13) presentan mayores variaciones. Las muestras tomadas en el embalse de Olivargas se encuentran sobresaturadas en basaluminita, fundamentalmente en las capas más profundas. En el embalse del Sancho, debido a los bajos valores de pH, la basaluminita se encuentra subsaturada en todo el perfil, excepto en la muestra más profunda del periodo de máxima estratificación, mientras que jurbanita y alunita se encuentran muy cercanas al equilibrio en ambos muestreos. Los índices de saturación de estas fases de Al son mayores a medida que el pH es menor para el embalse del Olivargas y mayor para el embalse del Sancho. Así, parece que la concentración de Al en el Olivargas está controlada por el hidróxido de Al amorfo, mientras que en el Sancho las que están más próximas al equilibrio son la alunita y jurbanita, aunque en el caso de esta última el equilibrio puede ser aparente como se ha comentado en el apartado 2.2.3.

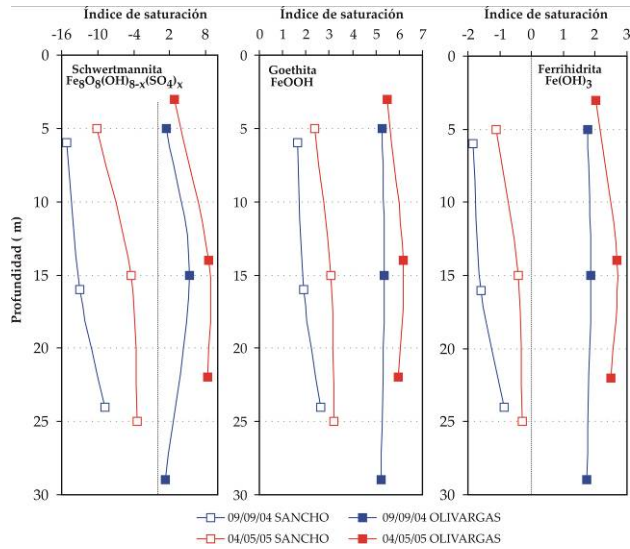


Figura IV.5.12. Índices de saturación de las fases de Fe en la columna vertical de agua de los embalses del Sancho y Olivargas. (Calculados a partir de las constantes termodinámicas dadas por: Bigham et al, 1994 para la schwertmannita y goethita, y MINTEQA2 para ferrihidrita).

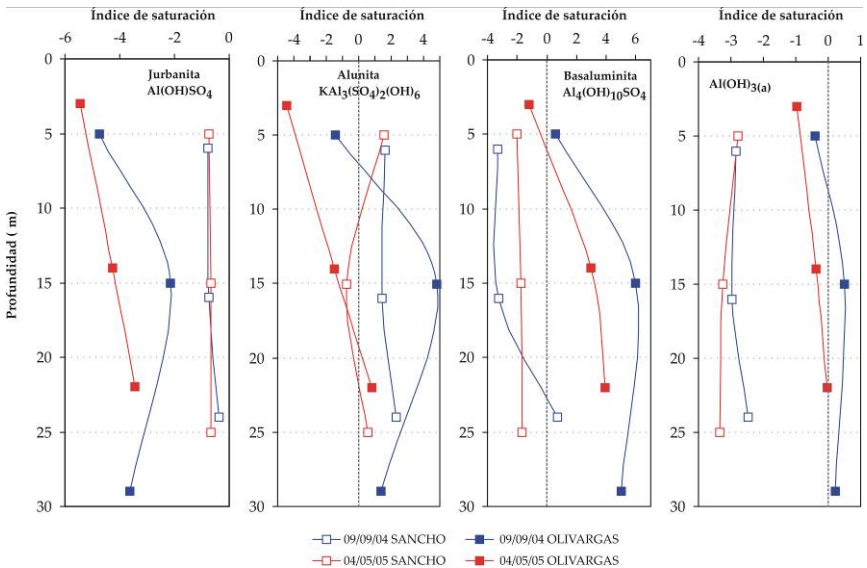


Figura IV.5.13. Índices de saturación de las fases de Al en la columna vertical de agua de los embalses del Sancho y Olivargas. (Calculados a partir de las constantes termodinámicas dadas por: WATEQ4f para la alunita e $Al(OH)_3(a)$, y MINTEQA2 para basaluminita y jurbanita).

Según los resultados obtenidos en la modelización hidroquímica para la especiación química de los componentes, las condiciones en las aguas del fondo de los embalses no son suficientemente reductoras para que se produzca la reducción de sulfatos en el agua. En la figura IV.5.14 se han representado la relación pH-Eh de la columna de agua en el sistema S-O₂-H₂O y Fe-O₂-H₂O. Las aguas de ambos embalses se encuentran en el campo de estabilidad del SO₄²⁻, no obstante si se produciría la reducción de las especies oxidadas de Fe, especialmente en las aguas del embalse del Sancho en el periodo de máxima estratificación. No obstante, la reducción en el contenido en sulfatos en la columna de agua parece indicar que si se están produciendo la reacción en el agua intersticial de los sedimentos del fondo de los embalses.

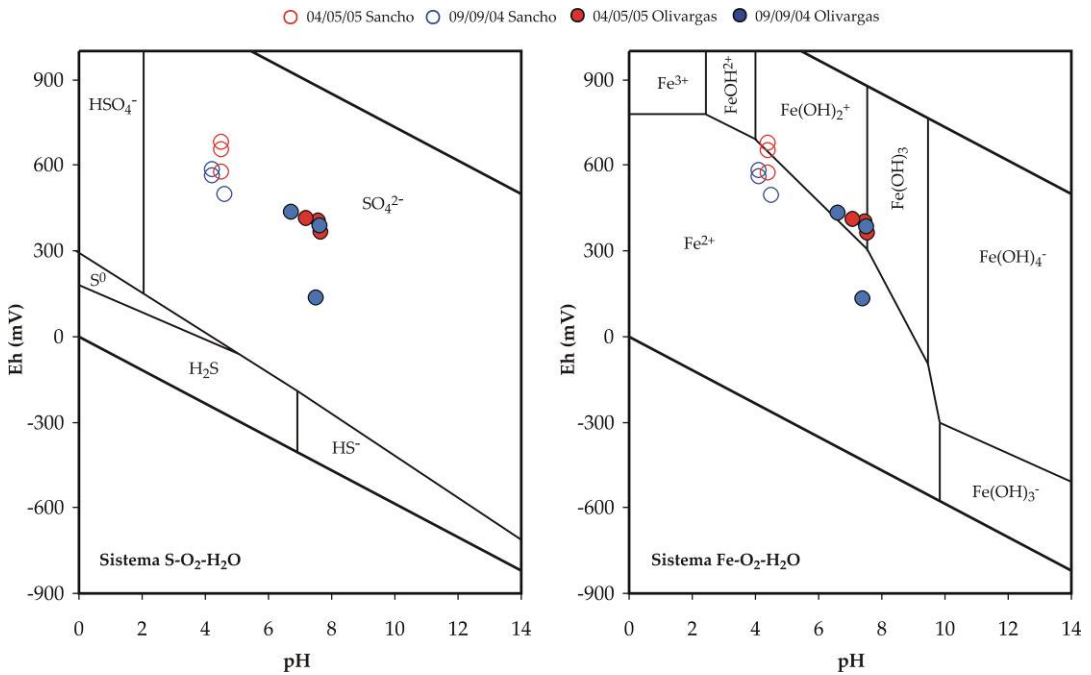


Figura IV.5.14. Relación entre pH y Eh de las muestras analizadas en la columna de agua en los embalses Sancho y Olivargas y comparación con el campo de estabilidad de los sistemas Fe-O₂-H₂O y S-O₂-H₂O (Langmuir, 1997).

5.2.2. Estudio de los sedimentos de los embalses

Análisis del agua de poro

En la tabla IV.5.4 se recogen los parámetros físico-químicos y los resultado analíticos del agua intersticial de los sedimentos del fondo de los embalses muestreados en mayo de 2005.

Las propiedades físico-químicas de las aguas intersticiales de los sedimentos varían considerablemente con respecto a las aguas de las capas inmediatamente superiores. En el Olivargas la temperatura aumentó de 9°C en el agua del fondo a 15°C en el sedimento, y en el Sancho aumentó desde 12 a 17°C. El pH del agua de poro de los sedimentos aumenta considerablemente en el caso del Sancho (de 4.4 a 6.6) mientras que en el Olivargas el aumento de pH es casi imperceptible (en torno a 7). La conductividad eléctrica en el agua de poro también varía, disminuyendo en ambos embalses con respecto al agua en contacto con el sedimento. Por último, no existe oxígeno disuelto en el agua de poro y las condiciones son más reductoras.

Todo indica, por tanto, que en los sedimentos de los embalses se están produciendo procesos de descomposición de materia orgánica, lo que se traduce en: a) un aumento de temperatura ya que se trata de una reacción exotérmica; b) una producción de alcalinidad y por tanto un aumento del pH, perceptible solo en el caso del Sancho por su carácter ácido, y c) una disminución en la conductividad eléctrica debido a la reducción de sulfatos y posterior precipitación de sulfuros metálicos.

Tabla IV.5.4. Parámetros analíticos del agua de poro de los sedimentos de los embalses Sancho y Olivargas

	Olivargas	Sancho			Olivargas	Sancho	
pH	7.05	6.62	Mn	mg/L	3.33	1.31	
CE	μS/cm	260	325	Mo	μg/L	<l.d.	3.00
OD	mg/L	0.00	0.00	Na	mg/L	9.89	17.0
Eh	mV	64.5	57.6	Ni	μg/L	<l.d.	<l.d.
T	°C	15.0	16.9	P	μg/L	<l.d.	<l.d.
Al	mg/L	4.05	1.53	Pb	μg/L	171	36.0
As	μg/L	11.0	<l.d.	Sb	μg/L	<l.d.	<l.d.
Be	μg/L	<l.d.	<l.d.	Se	μg/L	<l.d.	<l.d.
Ca	mg/L	13.0	8.01	Si	mg/L	9.59	4.25
Cd	μg/L	<l.d.	<l.d.	Sn	μg/L	<l.d.	<l.d.
Co	μg/L	<l.d.	<l.d.	Sr	μg/L	36.0	20.0
Cr	μg/L	<l.d.	<l.d.	Tl	μg/L	84.0	105
Cu	mg/L	0.10	0.40	V	μg/L	<l.d.	<l.d.
Fe ²⁺	mg/L	3.11	6.11	Zn	mg/L	1.29	0.10
Fe ³⁺	mg/L	21.7	17.4	S	mg/L	2.11	0.10
K	mg/L	1.00	1.79	SO ₄ ²⁻	mg/L	<l.d.	<l.d.
Li	μg/L	17.0	170	HCO ₃ ⁻	mg/L	18.0	5.49
Mg	mg/L	7.49	9.58				

CE: conductividad eléctrica; OD: oxígeno disuelto

El agua de poro de los sedimentos del Olivargas posee una mayor concentración en elementos tóxicos que el agua de poro de los sedimentos del Sancho, particularmente en As, Pb y Zn. La concentración de Fe es prácticamente la misma en ambas muestras, no obstante las aguas intersticiales de los sedimentos del Sancho poseen un 26% de Fe(II) frente al 13% de Fe(II) del Olivargas. El azufre total disuelto, casi despreciable en el caso del Sancho, es de suponer que se encuentre en forma sulfhídrica, teniendo en cuenta las condiciones altamente

reductoras y la inexistencia de sulfatos, lo que confirma la posibilidad de formación de sulfuros metálicos.

Si comparamos la relación molar existente entre Fe y S en las aguas de poro de los sedimentos estudiados, observamos que dicha relación es $Fe^{2+}/S=0.8$ para el embalse del Olivargas y $Fe^{2+}/S=35$ para el embalse del Sancho. La elevada proporción de Fe^{2+} encontrada en las aguas de poro de los sedimentos del Sancho pueden proceder de una mayor reducción de los hidróxidos de Fe(III) por la materia orgánica según la ecuación IV.5.4, reacción ésta que puede ser paralela a la reducción de sulfatos con la consiguiente liberación de sulfhídrico y posterior formación de sulfuros metálicos. Además, las menores concentraciones de elementos como As, Zn y Pb también concuerdan con esta hipótesis.

Los índices de saturación de las fases más relevantes, obtenidos mediante el programa de modelación PHREEQC (Parkhurst y Appelo, 1999), utilizando la base de datos WATEQ4F (Ball y Nordstrom, 1991) y MINTEQA2 (Allison, et al., 1990), muestran que efectivamente las aguas intersticiales de ambos sedimentos se encuentran sobresaturadas en varios sulfuros metálicos comunes (Tabla IV.5.5) tales como covellina, calcosina, calcopirita, piritita, galena, esfalerita, etc.

Debido a las condiciones redox y a la inexistencia de sulfatos, las aguas de poro de los sedimentos se encuentran subsaturadas en fases tales como jurbanita, anhidrita, schwertmannita, anglesita y, especialmente, en el grupo de las jarositas. Por el contrario, se encuentran sobresaturadas en fases tales como cuprita, cupriferrita, los oxihidróxidos de hierro ferrihidrita y goethita y los de aluminio, alunita, basaluminita e hidróxido de aluminio amorfo.

Análisis de los sedimentos

Los embalses pueden considerarse como grandes trampas de sedimentos que retienen la mayor parte de los materiales transportados por el río. Cuando los arroyos entran en el embalse, la sección transversal del cauce se incrementa notablemente, y en consecuencia la velocidad disminuye hasta llegar a ser insuficiente para transportar el sedimento, por lo que las partículas empiezan a depositarse.

Con objeto de estudiar el comportamiento de los elementos asociados a la actividad minera en los embalses, se realizaron diferentes análisis a las muestras de sedimentos tomados en mayo de 2005. Para ello se realizó una extracción secuencial en cuatro pasos, se cuantificaron las distintas especies reducidas de azufre inorgánico y se determinó el contenido de oxihidróxidos de Fe(III).

La extracción secuencial es un método que se utiliza para estudiar la especiación de los metales en el sedimento, y permite estimar la biodisponibilidad de los contaminantes asociados a sedimentos o suelos (Howard y Sledzinski, 1996), el comportamiento de los elementos trazas involucrados en los procesos autogénicos (Wen et al., 1999), y establecer las tasas de removilización durante la diagénesis temprana o resuspensión de los elementos

depositados en los sedimentos (Martin et al., 1987; Rivera-Duarte y Flegal, 1997). Esta técnica se ha usado también para establecer la dinámica de los procesos químicos y geoquímicos que ocurren en la interfase agua-sedimento, neoformación de minerales, removilización de metales traza y/o para modelar el comportamiento de distintas especies químicas (Luoma y Davis, 1983; Warnken et al., 2001).

Tabla IV.5.5. Índices de saturación del agua de poro de las muestras de sedimentos de los embalses Sancho y Olivargas

		Olivargas		Sancho				Olivargas		Sancho	
Al(OH) ₃	Amorfo	1.28	1.10	Fe ₂ S ₄	Greigita	7.60	3.33				
Al ₂ O ₃		3.77	3.18	Fe ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	Greenalita	4.13	0.08				
Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	Caolinita	9.58	8.43	Fe ₈ O ₈ (OH) _{8-2x} (SO ₄) _x	Schwertmannita (a)	-6.79	-20.9				
Al ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	Pirofilita	11.1	9.54	Fe ₈ O ₈ (OH) _{8-2x} (SO ₄) _x	Schwertmannita (b)	0.71	-13.4				
Al ₄ (OH) ₁₀ SO ₄	Basaluminita	6.25	4.07	FeAl ₂ O ₄	Hercinita	11.0	9.43				
AlOHSO ₄	Jurbanita	-5.31	-6.15	FeCr ₂ O ₄		2.19	0.13				
AlOOH	Bohemita	3.45	3.29	FeOOH	Lepidocrocita	3.48	2.05				
AlOOH	Diaspore	5.25	5.06	FeOOH	Goethita	4.37	2.68				
CaSO ₄	Anhidrita	-3.02	-5.18	Fe ₉ S ₈ (*)	Mackinawita	0.54	-0.52				
CdS	Greenockita	5.74	5.67	FeS ₂	Pirita	16.1	13.8				
Cr ₂ O ₃		1.51	0.37	FeSe	Ferroselita	4.68	10.2				
Cu	Metal	2.08	2.82	FeSe ₂		1.11	4.00				
Cu _{10.066} Cu _{11.868} S	Djurleita	22.6	22.8	KAl ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	Alunita	2.89	1.27				
Cu _{10.6} Cu _{10.8} S		17.1	17.1	KFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	K-jarosita	-8.98	-15.0				
Cu _{10.9} Cu _{10.2} S		15.3	15.1	NaFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	Na-jarosita	-11.7	-17.7				
Cu ₂ O	Cuprita	3.85	4.23	(H ₃ O)Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	H-jarosita	-15.3	-21.0				
CuS	Covellina	14.5	14.0	NiS	Milerita	0.96	-0.96				
Cu ₂ S	Calcosina	23.1	23.3	NiSe		2.20	5.15				
CuSe		17.4	21.2	PbS	Galena	6.67	5.13				
Cu ₂ Se		23.5	28.6	PbSO ₄	Anglesita	-2.79	-4.65				
Cu ₃ Se ₂		25.4	34.4	S	Azufre	3.43	2.26				
CuFe ₂ O ₄	Cupriferrita	11.3	7.65	SbO ₂		-0.12	0.69				
CuFeO ₂	Cuproferrita	15.7	14.2	SiO ₂	Calcedonia	-0.13	-0.50				
CuFeS ₂	Calcopirita	23.7	22.1	SiO ₂	Cristobalita	-0.07	-0.45				
Fe(OH) ₃	Ferrihidrita	1.21	-0.13	SiO ₂	Cuarzo	0.34	-0.05				
Fe ₂ O ₃	Maghemita	5.15	1.78	ZnS	Amorfo	3.66	1.52				
Fe ₂ O ₃	Hematites	14.8	11.5	ZnS	Wurtzita	4.32	2.18				
Fe ₃ (OH) ₈		2.16	-2.33	ZnS	Esfalerita	6.34	4.18				
Fe ₃ O ₄	Magnetita	17.4	13.1	ZnSiO ₃		2.27	-0.16				

Índice de saturación calculado a partir de la constante (a): pK=18; (b): pK=10.5

(*) Las bases de datos usadas utilizan la formula FeS, no obstante se refiere a la formula descrita por Jambor y Roberts, 1995

Los métodos de extracción selectiva de metales han sido objeto de múltiples estudios como son los de Tessier et al. (1979), Gibson y Farmer (1986), Miller et al. (1986), entre otros. Algunos autores han realizado investigaciones con el fin de comparar distintos métodos de extracción de metales o modificando parcialmente métodos ya existentes: (Kheboian y Bauer, 1987; Rauret et al., 1989; López-Sánchez et al., 1993; Fiedler et al., 1994). Últimamente, con el fin de establecer un método sencillo y estandarizado, se ha generalizado el uso del método propuesto por "The European Community Bureau of Reference (BCR)" de la Comisión de las Comunidades Europeas en 1992 (Ure et al., 1993). Este método de extracción química sucesiva es el que se ha seguido en este trabajo, el cual comprende cuatro fases de extracción:

metal en forma de iones intercambiables y carbonatos (F1), metal asociado a los óxidos de Fe y Mn (F2), metal ligado a los sulfuros y a la materia orgánica (F3) y la fase residual o litogénica (F4).

Los metales presentes en forma de iones intercambiables y carbonatos son considerados como la fracción de metal que está más débilmente unida a los sedimentos y que puede equilibrarse con la fase acuosa, de esta manera está más disponible a la biota en los sistemas acuáticos (Gambrell et al., 1976; Gibbs, 1977; Young y Harvey, 1992; Baruah et al., 1996). En el otro extremo, los metales asociados a la fase residual es previsible que nunca lleguen a estar biodisponibles, incluso ni en las condiciones más desfavorables. La fracción ligada a los óxidos de Fe-Mn, sulfuros y a la materia orgánica puede proporcionar un sumidero para metales pesados en los sedimentos. No obstante, la liberación de los metales de estas fracciones puede producirse por cambios del potencial rédox y pH (Gambrell et al., 1976; Baruah et al., 1996).

En la tabla IV.5.6 se recogen los resultados de la extracción secuencial (apartado 6.2 del capítulo de metodología) y de las especies reducidas de azufre (según apartado 6.6 del capítulo de metodología) e hidróxidos de Fe(III) (apartado 6.5 de metodología) obtenidos en los análisis realizados a las muestras de sedimentos. El valor del total se obtiene por la suma de la concentración hallada en las cuatro fracciones de la extracción secuencial (intercambiables y carbonatos, óxidos de Fe-Mn, materia orgánica y residual).

Tabla IV.5.6. Resultados de la extracción secuencial, análisis de especies reducidas de azufre e hidróxidos de Fe(III). Valores en mg/kg de sedimento seco

	Embalse del Olivargas					Embalse del Sancho				
	F1	F2	F3	F4	Total	F1	F2	F3	F4	Total
Al	183	3420	1539	10676	15818	440	3232	1636	14550	19857
As	10.5	26.4	2.50	61.6	101	2.30	4.32	<l.d.	34.7	41.3
Cd	1.12	1.99	0.31	<l.d.	3.42	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.
Co	10.4	7.50	2.17	1.95	22.0	6.82	4.13	2.83	5.45	19.2
Cr	<l.d.	2.55	3.39	21.9	27.8	<l.d.	2.43	4.36	27.9	34.7
Cu	28.9	332	389	39.7	789	83.3	133	141	36.0	394
Fe	5338	11519	1119	21087	39063	2262	8333	987	32965	44547
Hg	4.00	<l.d.	0.59	0.51	5.10	1.54	<l.d.	0.60	0.21	2.35
Mn	415	78.3	10.3	94.0	598	121	27.0	8.58	113	269
Mo	<l.d.	0.02	0.93	0.86	1.81	<l.d.	0.01	0.83	1.34	2.18
Ni	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	3.32	3.32
Pb	26.0	221	16.3	35.9	300	5.45	75.4	3.94	52.0	137
S	949	100	2510	1845	5404	385	107	1095	346	1934
Sb	<l.d.	<l.d.	<l.d.	5.28	5.28	<l.d.	0.03	<l.d.	3.02	3.05
Se	<l.d.	0.89	1.46	1.83	4.18	0.02	0.11	1.96	2.87	4.97
Tl	0.11	<l.d.	0.72	<l.d.	0.83	<l.d.	<l.d.	0.47	<l.d.	0.47
Zn	1705	1108	225	87.9	3125	270	124	49.7	44.7	488
AVS					<l.d.					303
ES					318					416
PS					3610					284
hid-Fe(III)					1834					1327

F1: elementos intercambiables y carbonatos; F2: elementos asociados a los óxidos de Fe-Mn; F3: elementos asociados a sulfuros y materia orgánica; F4: fracción residual; AVS: azufre volátil en ácidos; ES: azufre elemental; PS: azufre pirítico; hid-Fe(III): hidróxidos de Fe amorfos

En general, los elementos más abundantes en los sedimentos del embalse del Olivargas son el Fe (3.9%), Al (1.6%), S (0.5%) y Zn (0.3%). En menor cantidad destaca el Cu, Mn, Pb y As. En los sedimentos del embalse del Sancho los elementos mayoritarios son el Fe (4.5%), Al (2%) y S (0.2%), y en menor medida el Zn, Cu, Mn y Pb.

Otros elementos tóxicos son también componentes de estos sedimentos, tales como Cd (3.4 mg/kg en Olivargas e inexistente en el Sancho), Co (22 mg/kg en Olivargas y 19 mg/kg en Sancho), Cr (28 mg/kg en Olivargas y 35 mg/kg en Sancho), Hg (5 y 2 mg/kg en Olivargas y Sancho respectivamente), etc.

A fin de hacer una comparación de los resultados obtenidos de la extracción química sucesiva en los sedimentos de los embalses del Sancho y Olivargas, los valores se han representado para cada elemento químico adoptando el sistema de columnas apiladas, habitualmente utilizadas en este tipo de estudios (Figura IV.5.15). Estos resultados están representados en porcentajes para facilitar la interpretación de cada fracción de metal en los sedimentos.

De los elementos determinados, el hierro es el elemento más abundante seguido del aluminio. Ambos se encuentran mayoritariamente en la fracción residual, donde representan el 54% de Fe y 67% de Al en el Olivargas y el 74% de Fe y 73% de Al en el Sancho. Los sedimentos almacenados en los medios lénticos son mayoritariamente aportados por los flujos de agua que inciden sobre ellos. Una gran parte de este material sólido son silicatos que pueden contener iones como Fe, Al y Mg, Li, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, etc.

En la fracción asociada a la materia orgánica y sulfuros, el Fe representa el 3% del total en el Olivargas y el 2% en el Sancho. Algunos autores han documentado que los sulfuros primarios no se extraen completamente en la fracción asociada a éstos, con lo que parte de ellos pasarían a extraerse con la fracción residual (Förstner, 1985). Por lo tanto, es posible que parte del Fe que ha sido extraído como asociado a la fase residual proceda de sulfuros que no han sido totalmente extraídos en la fase anterior.

La tabla IV.5.5 indica que la formación de greigita y piritita es termodinámicamente viable en estos sedimentos, presentando ambas fases un alto índice de saturación principalmente en el Olivargas. Los resultados obtenidos por microscopía electrónica de barrido (SEM) muestran la existencia de pirititas framboidales en los sedimentos de los embalses del Sancho (Figura IV.5.16C) y del Olivargas (Figura IV.5.16A, B), siendo más frecuentes en estos últimos. También se ha hallado piritita detrítica en los sedimentos del Sancho (Figura IV.5.16D).

En la fracción asociada a los oxihidróxidos de Fe-Mn el hierro se encuentra en un 29% del total en los sedimentos del Olivargas y en un 19% en los del Sancho. Este hierro puede proceder fundamentalmente de los hidroxidos de hierro tales como ferrihidrita y goethita y en menor grado a schwertmannita, ya que como indican los índices de saturación para estas fases, podrían encontrarse en los sedimentos (Tabla IV.5.5). En el Olivargas, aproximadamente el 5% el Fe total se encuentra como hidróxido de Fe amorfo, mientras que en el Sancho estas fases representan el 3% (Tabla IV.5.6).

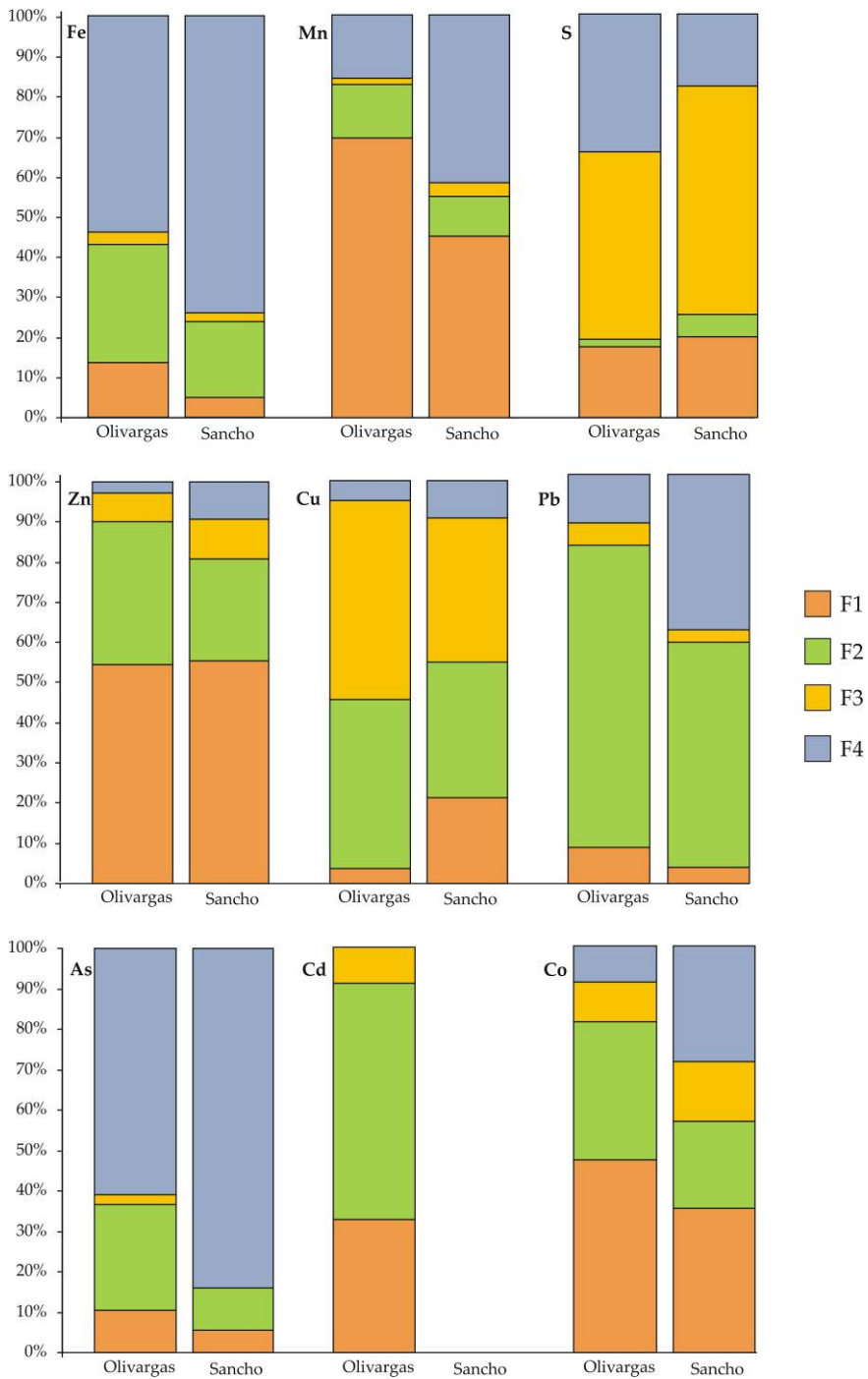


Figura IV.5.15. Porcentaje de los elementos obtenidos en la extracción secuencial de los sedimentos de los embalses del Sancho y Olivargas

La biodisponibilidad del Al en estos sedimentos es muy baja, encontrándose en menos de un 2% del total en la fase fácilmente intercambiable. No ocurre lo mismo con el Mn donde la mayor proporción de éste se encuentra en esta fase (69% en Olivargas y 45% en Sancho). Gran parte del Mn encontrado en esta fase procede de la hidrólisis ácida de los óxidos de Mn, que son muy frecuentes en algunas zonas de la Faja Pirítica (Pinedo Vara, 1963).

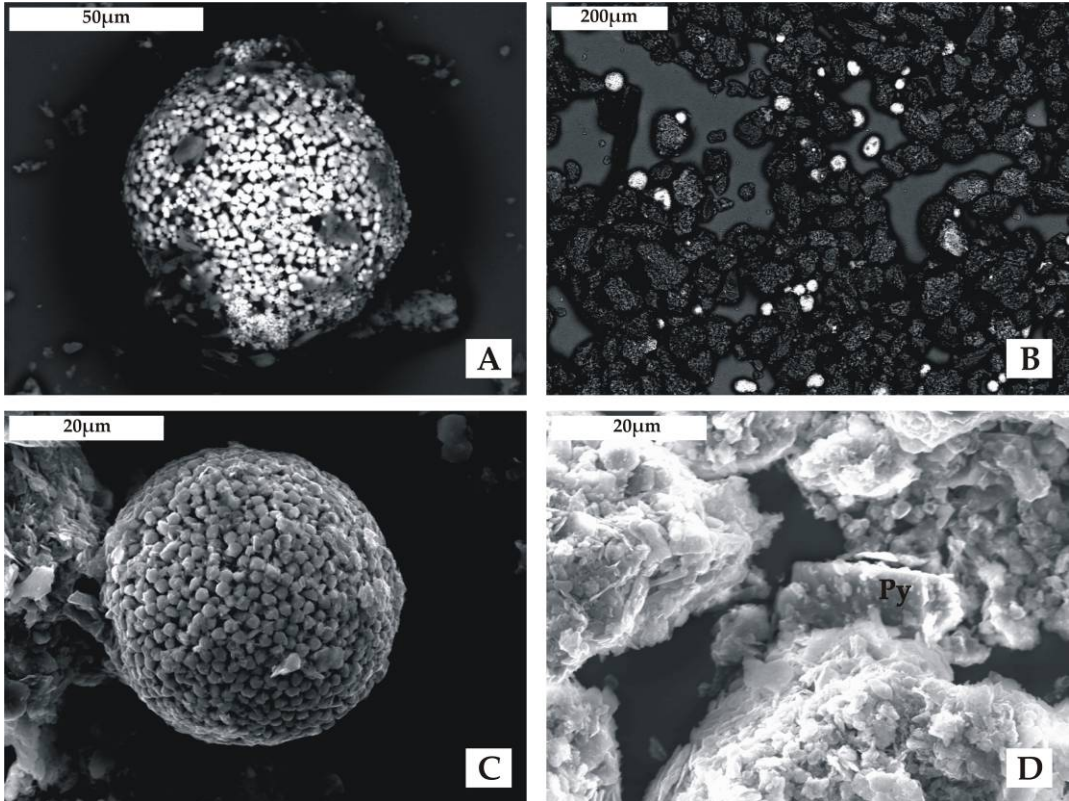


Figura IV.5.16. Microfotografías tomadas de los sedimentos de los embalses del Olivargas y Sacho. **A:** Grano aislado de pirita framboidal en los sedimentos del embalse del Olivargas. **B:** Fotografía tomada en retrodispersión de piritas framboidales en los sedimentos del Olivargas. **C:** Grano de pirita framboidal en los sedimentos del embalse del Sancho. **D:** Pirita detrítica de los sedimentos del embalse del Sancho.

Las concentraciones más representativas de Zn para los sedimentos de los dos embalses se encuentran en la fracción de iones intercambiables y carbonatos (F1), presentando el 55% del total, lo que significa que el Zn muestra una gran biodisponibilidad en el medio, bajo pequeñas variaciones del pH (Zhang et al., 1988; Singh et al., 1999). Por el contrario los valores menos representativos de este metal se encuentran en la fase residual (F4), con un 3% y 9% del total en el Olivargas y Sancho respectivamente, lo que indica que este metal no tiene un origen litogénico en estos sedimentos. Una elevada cantidad de Zn se encuentra asociada a los óxidos de Fe-Mn (F2) debido a la alta tendencia de este metal a ser adsorbido

y/o co-precipitado con los óxidos de Fe y Mn. Por último existe una pequeña cantidad de Zn asociada a la materia orgánica y sulfuros pudiendo éste proceder tanto de materiales detríticos como neoformados. Según la tabla IV.5.5 el agua de poro de los sedimentos de los dos embalses se encuentra sobresaturada en ZnS amorfo, wurtzita y esfalerita, especialmente en el embalse del Olivargas. No obstante, mediante microscopía electrónica de barrido sólo se ha podido observar esfalerita detrítica en el embalse del Olivargas (Figura IV.5.17).

El Cu en los sedimentos se encuentra asociado preferentemente a la fracción orgánica y a los sulfuros, presentando en esta fracción un 49% en el Olivargas y un 36% en el Sancho. Estos resultados concuerdan con los obtenidos en la tabla IV.5.5, donde se indica que las aguas de poro de estos sedimentos se encuentran fuertemente saturadas en sulfuros de Cu tales como covellina, calcosina, calcopirita, etc. La segunda fracción más importante en cuanto a contenido en Cu es la asociada a óxidos de Fe y Mn (42% en Olivargas y 34% en Sancho) debido fundamentalmente a la capacidad de este metal a adsorberse y/o coprecipitar con estos hidróxidos. No obstante, también las aguas intersticiales de estos sedimentos se encuentran sobresaturadas en óxidos de Cu como cuprita y cupriferrita. El porcentaje de Cu asociado a la fracción más biodisponible es mayor en el embalse del Sancho (21%) que en el Olivargas (4%). En adición a las fases minerales de Cu que puedan formarse por precipitación o co-precipitación y a los cationes de Cu adsorbidos por otros minerales de cobre, también se podría encontrar este elemento en forma de cobre nativo. Los índices de saturación de este metal en forma nativa son altos en las aguas intersticiales de estos sedimentos (Tabla IV.5.5), lo que indica la posibilidad de que se forme este metal. Los estudios realizados mediante microscopía electrónica de barrido han puesto de manifiesto la presencia de Cu nativo en los sedimentos tanto del Sancho como del Olivargas (Figura IV.5.18), y las morfologías observadas parecen indicar que se habría formado *in situ*.

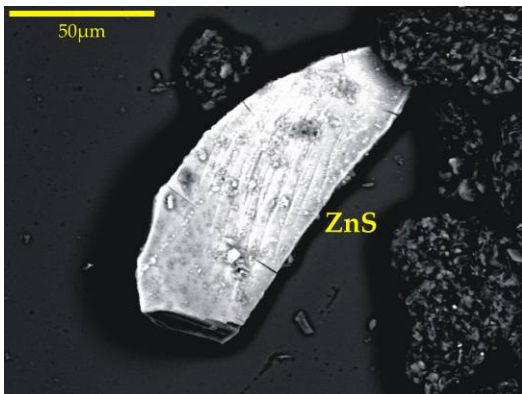


Figura IV.5.17. Esfalerita detrítica encontrada en los sedimentos del embalse del Olivargas

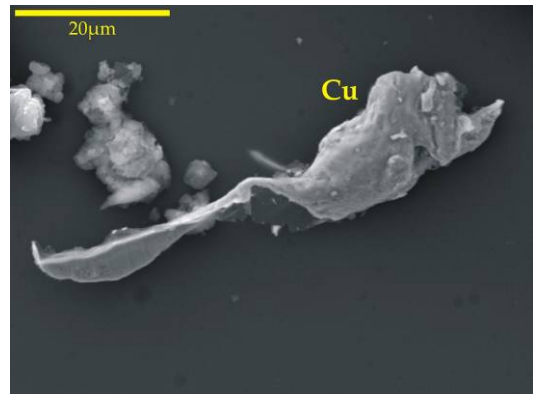


Figura IV.5.18. Cu nativo encontrado en los sedimentos del embalse del Olivargas

Las mayores concentraciones de Pb han sido encontradas en la fracción asociada a los hidróxidos de Fe-Mn, debido a la gran capacidad de este metal a adsorberse sobre estos

minerales. La asociación del Pb con la fracción fácilmente extraíble (F1) es mayor en el embalse del Olivargas (9%) que en el Sancho (4%) posiblemente debido a que al ser mayor la alcalinidad en el agua de poro del primero, el Pb se encuentre formando complejos carbonatados. El resto del Pb analizado se encuentra repartido entre la fracción asociada a los sulfuros y a la fracción residual; no obstante, la cantidad de Pb encontrada en la fase residual puede proceder de los sulfuros primarios que no han sido extraídos en la fase anterior (Förstner, 1985).

Esto mismo es lo que ocurre con el arsénico, que se encuentra asociado mayoritariamente a la fracción residual (61% en Olivargas y 84% en Sancho). El resto del As se encuentra en la fracción asociada a los óxidos de Fe-Mn debido a la capacidad de adsorción de este metaloide, y en la fracción fácilmente intercambiable. Respecto a esta última fracción, los sedimentos del embalse del Olivargas poseen un mayor contenido en As más móvil, debido probablemente a las características neutras de las aguas del embalse, lo que aumenta la desorción del arsénico (Smith, 1999; Smedley y Kinniburgh, 2002), o bien por una mayor reducción de las fases de hierro oxidadas (Meng et al., 2002).

Otros elementos encontrados en menor proporción en los sedimentos son el Co, presente mayoritariamente en la fase intercambiable; el Cr, componente de la fase residual; Cd, presente únicamente en el Olivargas y componente de las dos primeras fracciones (intercambiables y óxidos); Hg, importante sólo en la fase intercambiable; Sb y Se, componentes de la fase residual (también pueden estar asociados a los sulfuros primarios no disueltos en la fase F3); Ni, presente solo en la fracción residual de los sedimentos del Sancho; y otros de menor importancia como Mo y Tl.

Basándonos en la distribución del contenido de metales y metaloides en las distintas bases, se ha realizado una comparación de la afinidad de estos elementos en cada una de las fracciones (Tabla IV.5.7). De acuerdo a las secuencias expuestas en cada una de las fracciones, puede observarse que Hg, Mn y Zn y Co podrían ser considerados como los metales más móviles y biodisponibles en los sedimentos de ambos embalses. Destacan los metales Pb, Cd y Cu como los de mayor afinidad a ser adsorbidos por óxidos de Fe-Mn. Por su parte Tl, Mo, Cu y Se son los de mayor capacidad de asociarse a los sulfuros o complejarse con la materia orgánica. Finalmente, Sb, Ni, Cr, Al, As y Fe asociados a la fase residual se deben a que estos metales son de origen litogénico o, como anteriormente se ha comentado, asociados a los sulfuros primarios.

Especies de azufre reducido en los sedimentos

Por último, el tercer elemento más abundante en los sedimentos de ambos embalses es el azufre, encontrándose mayoritariamente en la fracción asociada a los sulfuros y materia orgánica (Tabla IV.5.6). Los compuestos de azufre en los sedimentos son muy variados por lo que pueden encontrarse formando pirita, sulfuros volátiles en ácidos (SVA), azufre elemental (SE), sulfatos y compuestos orgánicos sulfurados. El contenido en azufre y la composición de un sedimento puede revelar el tipo de ambiente diagenético por el cual los compuestos de azufre fueron depositados y formados (Berner, 1984). Por esta razón es

importante cuantificar las especies individuales de azufre presentes en un sedimento. Las especies reducidas de azufre inorgánico (RIS: Reduced Inorganic Sulphides) más comunes en los sedimentos son los sulfuros volátiles en ácido (Acid Volatile Sulphides, AVS) y los sulfuros reducibles con cromo (Chromium Reducible Sulphides, CRS). Mineralógicamente los sulfuros volátiles en ácido están relacionados con los monosulfuros y sulfuros de Fe amorfos (FeS), mackinawita ($Fe_{1-x}S$), y greigita (Fe_3S_4), mientras que los sulfuros reducibles con cromo están asociados a la pirita y azufre elemental (Huerta-Díaz et al., 1993; Bolliger et al., 2001; Bruchert et al., 2001; Canfield, 2001; Detmers et al., 2001).

Tabla IV.5.7. Orden del contenido de elementos en las diferentes fracciones

Intercambiables y carbonatos	
Olivargas	Hg > Mn > Zn > Co > Cd > Fe > Tl > As > Pb > Cu > Al
Sancho	Hg > Zn > Mn > Co > Cu > As > Fe > Pb > Al > Se
Oxihidróxidos de Fe-Mn	
Olivargas	Pb > Cd > Cu > Zn > Co > Fe > As > Al > Se > Mn > Cr > Mo
Sancho	Pb > Cu > Zn > Co > Fe > Al > As > Mn > Cr > Se > Sb > Mo
Sulfuros y materia orgánica	
Olivargas	Tl > Mo > Cu > Se > Cr > Hg > Co > Al > Cd > Zn > Pb > Fe > As > Mn
Sancho	Tl > Se > Mo > Cu > Hg > Co > Cr > Zn > Al > Mn > Pb > Fe
Fase residual	
Olivargas	Sb > Cr > Al > As > Fe > Mo > Se > Mn > Pb > Hg > Co > Cu > Ba > Zn
Sancho	Ni > Sb > As > Cr > Fe > Al > Mo > Se > Mn > Pb > Co > S > Zn > Cu > Hg

Los minerales sulfurados incluyen principalmente el sulfuro de Fe amorfo (FeS), mackinawita (Fe_9S_8), pirrotina ($Fe_{1-x}S$), greigita (Fe_3S_4), marcasita (FeS_2) y pirita (FeS_2). De ellos la pirita es el principal sulfuro metálico encontrado en los sedimentos. La pirita es un polisulfuro ferroso FeS_2 en donde uno de los átomos de azufre posee carga divalente y otro cerovalente ($S^{2-}S^0$). Esto implica que la pirita no puede ser formada a partir de Fe^{2+} y H_2S sin la producción de S^0 . Este sulfuro puede encontrarse tanto en sedimentos modernos como antiguos mostrando diferentes tipos de texturas, siendo muy frecuentes las texturas framboidales.

El término framboidal procede del francés *framboise* derivado de la similitud morfológica con la forma externa de la frambuesa (Rust, 1935). Esencialmente, un framboide es una estructura esférica o sub-esférica compuesta por numerosos microcristales dispuestos equidimensionalmente. La pirita framboidal comúnmente aparece con una alta ordenación tridimensional formando paquetes cerrados de microcristales. Estos cristales de pirita pueden aparecer en forma de cubos o pentagonododecaedros, tendiendo a ser constante la

morfología dentro de un mismo framboide. En los sedimentos los framboides muestran un diámetro entre 1 a 10 μm , y en raros casos exceden de 50 μm . El rango de los cristales es de 0.2 a 2 μm . Wilkin et al. (1996), calculó que en un mismo framboide puede haber del orden de 10^2 a 10^5 microcristales de pirita discretos. Estas estructuras se generan fundamentalmente en medios acuáticos, debido al metabolismo de bacterias sulfato-reductoras.

Existen varios estudios que intentan explicar el proceso de formación de la pirita frambooidal (Ohfuji y Richard, 2005). Algunos autores postulan que la morfología de estas estructuras es el resultado de la piritización de una bacteria individual o de colonias de bacterias (Love, 1957). Otros aseguran que se trata de un proceso de piritización sobre partículas orgánicas o coloides (Kribek, 1975). Estudios más específicos postulan que el proceso de formación del framboide está relacionado con las bajas temperaturas y las transformaciones abióticas dentro del sistema Fe-S (Wilkin y Barnes, 1977). Otros estudios intentan explicar el mecanismo de formación a partir de las propiedades magnéticas de la greigita (Fe_3S_4), siendo este mineral un precursor para la formación del framboide (Sweeney y Kaplan, 1973). Evidencias experimentales más recientes explican que el proceso de formación puede proceder sin greigita como precursor, pudiendo resultar de la oxidación del monosulfuro de Fe(II) acuoso por sulfuro de hidrógeno (Butler y Rickard, 2000). Sea de una u otra forma, la presencia de estos framboides en un sedimento indican un proceso de reducción del sulfato.

En la figura IV.5.19 se representa el % de las especies reducidas de azufre inorgánico, cuyos valores absolutos se encuentran en la tabla IV.5.6. Los sulfuros reducibles con cromo (CRS) es el conjunto del azufre elemental (SE) y azufre procedente de la pirita (SP), mientras que los sulfuros volátiles en ácido (SVA) se refieren a los monosulfuros y sulfuros amorfos los cuales son altamente sensibles a los procesos de oxidación.

Los sedimentos del Olivargas solamente poseen especies de azufre reducibles en cromo (92% de SP y 8% de SE). Esto supone que el 67% del azufre total encontrado en la muestra procede de material pirítico y el 6% es azufre elemental (el 27% restante serían especies oxidadas de S), de manera que los sedimentos del Olivargas poseen 6.8 gramos de pirita por kilogramo de sedimento seco. Esta pirita puede ser neoformada o detrítica, pero si tenemos en cuenta que, según Förstner (1985), los sulfuros primarios no se extraen bien en la fracción asociada a éstos, pasando la mayor parte de ellos a la fracción residual, podemos diferenciar, de forma aproximada, la pirita detrítica de la neoformada en el sedimento. El que no se hayan encontrado especies de azufre volátiles en ácido (SVA) en los sedimentos del Olivargas significa que no hay presencia de otro tipo de sulfuros de baja cristalinidad, por lo que el Fe asociado a la fracción de sulfuros obtenida en la extracción secuencial corresponderá íntegramente a la pirita. Teniendo en cuenta las consideraciones anteriores, y la relación molar existente entre Fe y S en la pirita, en torno a 1279 mg/K del azufre pirítico procedería probablemente de pirita neoformada, y el resto (2331 mg) procedería de pirita detrítica difícilmente reducible en hidroxilamina. Por tanto, en torno al 35% de la pirita estimada en los sedimentos del Olivargas sería pirita neoformada.

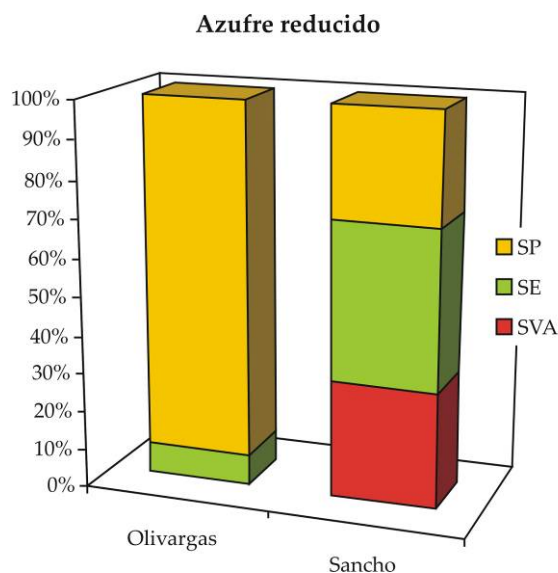


Figura IV.5.19. Especies reducidas de azufre inorgánico en los sedimentos de los embalses de Olivargas y Sancho.

El embalse del Sancho posee un 53% de especies de azufre reducidas en sus sedimentos, la mayor parte del cual se encuentra como azufre elemental (22%), el 16% como sulfuros volátiles en ácido (SVA) y el resto (15%) como azufre pirítico. Los SVA están presentes en mucha mayor abundancia en relación a la pirita en sedimentos arcillosos con alta velocidad de sedimentación (Huerta-Díaz y Morse, 1990). El color negro de algunos lodos de lagos es debido a la capacidad de este material para actuar como un agente pigmentador. Conforme aumenta la profundidad de enterramiento, los sulfuros volátiles en ácido generalmente disminuyen en abundancia. En sedimentos con menor velocidad de sedimentación, los SVA suelen ser componentes menores, o incluso estar ausentes (Huerta-Díaz y Morse, 1990) a pesar de la abundancia de la pirita, como es el caso de los sedimentos del Olivargas. Según la proporción de azufre pirítico analizado en el embalse del Sancho se estima que estos sedimentos poseen 0.5 gramos de pirita por cada kg de sedimento seco, la cual puede ser tanto neoformada como detrítica.

Como se ha comentado anteriormente, los resultados obtenidos por microscopía electrónica de barrido (SEM) muestran la existencia de piritas framboidales en los sedimentos de los embalses del Sancho (Figura IV.5.16 y IV.5.20) y del Olivargas (Figura IV.5.16).

Algunos framboides de pirita observados en el embalse del Sancho muestran una cierta oxidación de la pirita; en el análisis semicuantitativo realizado con SEM parece evidente la presencia de óxidos en su superficie. Esta oxidación puede ser debida a las características de la columna de agua del embalse en cuanto a la profundidad del metalimnion, lo que origina que la capa de hipolimnion sea de menor espesor. Esto supone una mayor facilidad de

difusión del oxígeno hacia el sedimento y por tanto una mayor probabilidad de oxidación de los sulfuros ya formados.

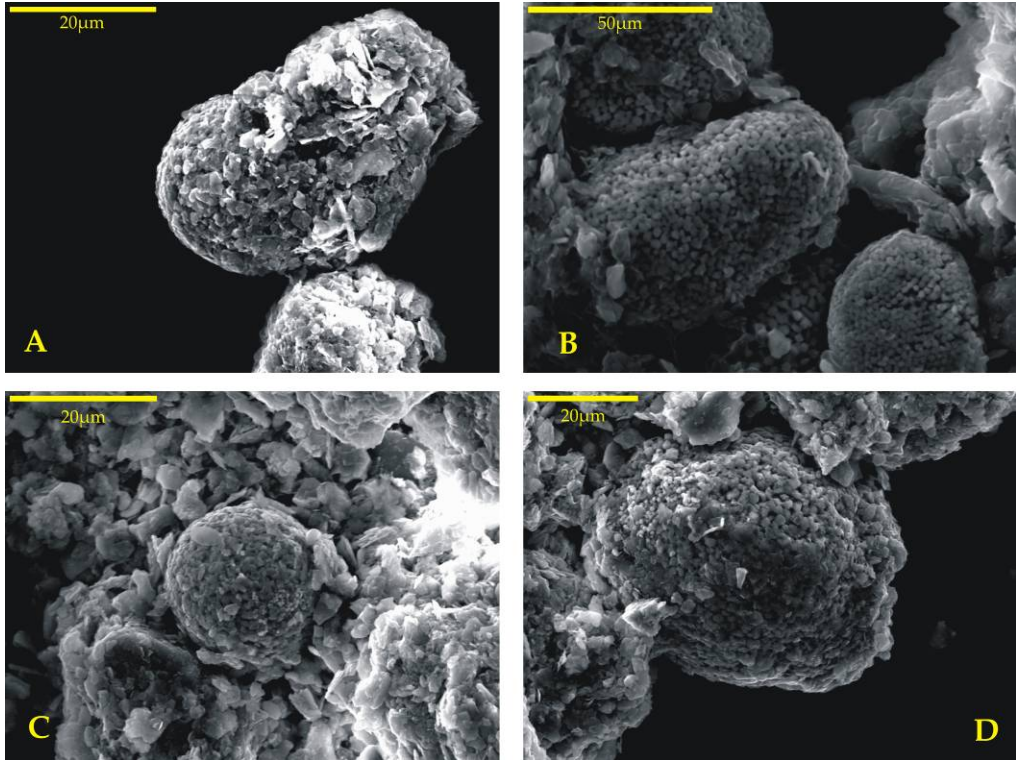


Figura IV.5.20. Microfotografías tomadas de los sedimentos del embalse del Sancho donde se muestran granos de pirita framboidal recubiertos por silicatos.

Además de esto, existe una clara diferencia en cuanto a la forma de encontrarse la pirita en ambos sedimentos. Como se observa en la fotografía de la figura IV.5.16 A y B, los framboides en el Olivargas se encuentran fundamentalmente aislados, mientras que en el Sancho los framboides se han observado agrupados y con recubrimientos de silicatos (Figura IV.5.20), cuyo origen no se ha podido establecer.

5.3. CONCLUSIONES

A partir de los datos obtenidos en este quinto apartado de resultados se pueden deducir las siguientes conclusiones:

- Los embalses Sancho y Olivargas poseen características monomícticas y holomícticas, produciéndose una única mezcla vertical de agua completa durante el

invierno. Esta mezcla está más favorecida en el embalse del Sancho debido a que posee una profundidad relativa menor que el Olivargas.

- El espesor del metalimnion e hipolimnion en el embalse del Sancho sufre mayores variaciones que en el embalse del Olivargas. En los periodos de máxima estratificación térmica, ambos embalses poseen características anóxicas en el hipolimnion, con mayor desarrollo en el Olivargas. En el periodo de mezcla de la columna de agua, el fondo de los embalses se mantiene aeróbico. El pH en el embalse del Sancho se mantiene muy constante a lo largo de la columna de agua y en torno a 4 durante todo el año. En el Olivargas, el pH varía entre 6.5 y 8, aumentado en el estiaje y disminuyendo después del *turnover*.
- En el embalse del Olivargas se produce una elevación del pH, disminución del potencial rédox y aumento de la conductividad eléctrica en las zonas más profundas del hipolimnion en el periodo de máxima estratificación. Lo mismo ocurre en el embalse del Sancho con la diferencia de que la conductividad eléctrica disminuye.
- Con respecto a la composición química del agua, para ambos embalses las mayores variaciones de concentración en la columna vertical de agua se encuentran en el periodo de máxima estratificación. La concentración de la mayoría de los elementos disminuye a medida que la profundidad aumenta. En la zona más profunda aumenta el contenido en bicarbonatos (en el Olivargas) y Fe. Por el contrario, el contenido en sulfatos disminuye, así como el contenido en azufre no sulfatado.
- El pH del agua de poro de los sedimentos del fondo del embalse del Sancho aumenta con respecto al pH del agua de las capas inmediatamente superiores (hasta 6.6). En el embalse del Olivargas este aumento de pH es casi imperceptible. La conductividad eléctrica de los sedimentos de ambos embalses disminuye con respecto a la capa de agua superior. La concentración de oxígeno disuelto en ambos sedimentos es nula y las condiciones rédox son más reductoras.
- El agua de poro de los sedimentos del embalse del Olivargas posee una mayor concentración en elementos tóxicos que los del embalse del Sancho, particularmente el contenido en As, Pb y Zn. La concentración de Fe es prácticamente la misma en ambas muestras, no obstante, la proporción de Fe(II) en el embalse del Sancho es mayor que en el Olivargas. En el embalse del Sancho no se ha hallado contenido en S total, mientras que en el Olivargas el contenido de S hallado es no sulfatado.
- Los elementos más abundantes que componen los sedimentos del embalse del Olivargas son el Fe (3.9%), Al (1.6%), S (0.5%) y Zn (0.3%). En menor cantidad destaca el Cu, Mn, Pb y As. En los sedimentos del embalse del Sancho los elementos mayoritarios son el Fe (4.5%), Al (2%) y S (0.2%), y en menor medida el Zn, Cu, Mn y Pb. En el Olivargas, aproximadamente el 5% el Fe total se encuentra como hidróxido de Fe amorfo, mientras que en el Sancho estas fases representan el 3%.

- Según la proporción de elementos analizados en las diferentes fracciones de la extracción secuencial, Hg, Mn y Zn y Co podrían ser considerados como los metales más móviles y biodisponibles en ambos sedimentos. Los metales Pb, Cd y Cu son los que mayor afinidad poseen para ser adsorbidos por óxidos de Fe-Mn. Por su parte el Tl, Mo, Cu y Se son los de mayor capacidad de asociarse a los sulfuros o complejarse con la materia orgánica. Finalmente, el Sb, Ni, Cr, Al, As y Fe asociados a la fase residual se deben a que estos metales son de origen litogénico o asociados a los sulfuros primarios.
- Según los análisis de las especies reducidas de azufre en los sedimentos de los embalses, el Olivargas posee 6.8 g/kg de pirita, de la que el 35% es pirita neoformada formando piritas framboidales. Los sedimentos del embalse del Sancho poseen 0.5 g/kg de pirita pudiendo ser ésta tanto neoformada como detrítica.

CAPÍTULO V. CONCLUSIONES GENERALES



Mina de San Telmo

CONCLUSIONES GENERALES

Tras la evaluación de los resultados obtenidos de este estudio se pueden establecer las siguientes conclusiones generales:

1. La cuenca del río Odiel se encuentra intensamente degradada por drenajes ácidos de mina. Esta contaminación afecta por igual a las tres subcuencas que la componen (Oraque, Meca y Odiel) de manera que de un total de 1149 km de cursos fluviales, el 37% están contaminados.
2. Las principales minas que contaminan la subcuenca del Oraque son las de San Telmo (en su parte más septentrional) y la de Tharsis (en la más meridional). Esta última, junto con la mina de La Lapilla, son las responsables de la mayor parte de la degradación de la subcuenca del Meca. Los principales vertidos que contaminan el curso principal del río Odiel proceden de los lixiviados del Distrito Minero de Riotinto. Otras minas como Sotiel, Tinto Santa Rosa, La Torerera, Cuerva de la Mora, La Zarza, etc., son responsables de la degradación del resto de cursos fluviales.
3. Los lixiviados más contaminantes de la cuenca del Odiel proceden de las instalaciones mineras de Riotinto, La Lapilla, Tharsis y San Telmo. Los vertidos tienen un alto contenido en sulfatos (con un máximo de 36 g/L) Fe (máximo de 4.2 g/L), Al (máximo de 2 g/L), Zn (máximo de 860 mg/L), Cu (máximos 320 mg/L) y Mn (máximo de 300 mg/L). Aunque con valores menores, también se alcanzan concentraciones muy elevadas de Co, Ni, As, Pb y Cd. La mayor parte de estos elementos se encuentran como especies iónicas libres y, en segundo lugar, como especies sulfatadas.
4. Los cursos no afectados presentan valores de pH próximos a neutro y una baja conductividad eléctrica (media de 262 $\mu\text{S}/\text{cm}$). Dentro de este grupo pueden diferenciarse tres subtipos:
 - Los arroyos situados en la parte más septentrional de la cuenca y pertenecientes al encuadre de Ossa-Morena poseen fundamentalmente aguas bicarbonatadas mixtas y un pH superior a 7.5.
 - Los situados en la parte media y baja de la cuenca, pertenecientes al encuadre de la zona Sudportuguesa, se caracterizan por poseer aguas más sulfatadas y magnésicas y valores de pH inferiores a 7.5.
 - Los arroyos pertenecientes a la zona sur-occidental de la cuenca poseen aguas más cloruradas y sódicas debido a la influencia de aerosoles marinos procedentes del Atlántico.

5. En los cursos afectados por AMD a medida que nos alejamos de los focos contaminantes se produce una recuperación de la calidad del agua por procesos de atenuación natural. En función del nivel de contaminación se pueden diferenciar cuatro tipos de muestras:
 - Lixiviados cercanos a las instalaciones mineras que no han sufrido procesos de dilución ni precipitación. Son aguas muy ácidas ($\text{pH} < 3$) con un alto contenido en metales y sulfatos (conductividad eléctrica superior a 4 mS/cm). En general poseen potenciales redox entre 650-750 mV, bajos contenidos en oxígeno disuelto (menor de 60%) y altas ratios Fe(II)/Fe. Estas aguas suelen estar sobresaturadas en jarosita.
 - Aguas que se generan por la circulación en los cauces de los lixiviados del grupo anterior sin que se produzca dilución. Debido a la aireación, la concentración de oxígeno disuelto es alta (mayor del 80%) y el potencial redox es también elevado (mayor de 750 mV). Como consecuencia el hierro ferroso se oxida a férrico y se produce la precipitación de oxihidróxidos de Fe lo que provoca la conductividad eléctrica disminuya. La concentración de Al, Zn y otros elementos aumenta en relación a la del Fe. La mayoría de estas muestras están saturadas en schwertmannita y jarosita.
 - Lixiviados que han sufrido un proceso de dilución aumentando por tanto el pH (aunque los valores siguen siendo menores de 4) y disminuyendo la conductividad eléctrica. Este tipo de aguas poseen un potencial redox entre 650-750 mV. La concentración de Fe es baja y sigue descendiendo en relación a la del resto de metales mayoritarios. Suelen estar sobresaturadas en schwertmannita.
 - Arroyos en los que los lixiviados ácidos han sufrido fuertes procesos de dilución y precipitación. Prácticamente todo el Fe ha precipitado y solamente es estable en solución en forma de Fe^{2+} . Poseen un pH próximo a neutro, contenido en metales tóxicos muy bajo, potencial redox menor de 650 mV y conductividad eléctrica inferior a 2 mS/cm. Estas aguas están sobresaturadas en ferrihidrita y minerales de aluminio como basaluminita, alunita e hidróxidos de aluminio amorfo.
6. La composición hidroquímica de los arroyos afectados por AMD de la cuenca del Odiel está fuertemente influida por las variaciones estacionales. En la temporada de lluvias se produce una dilución de los contaminantes, mientras que a lo largo del estiaje los niveles de contaminantes se incrementan, ya que los arroyos no afectados se secan pero las escombreras y galerías siguen generando lixiviados ácidos. Las primeras lluvias después del verano no provocan efectos de dilución. Por el contrario, se observa un aumento en las concentraciones de elementos tóxicos debido al lavado de sales solubles evaporíticas formadas en los cauces y en las zonas mineras durante el estiaje.

7. La ratio Metal/Fe en los arroyos afectados evoluciona de manera diferente según su grado de contaminación. En los arroyos menos afectados y más alejados de las zonas mineras, la ratio Metal/Fe aumenta en el estiaje debido a la intensa precipitación de Fe. Por el contrario, en los arroyos más contaminados próximos a los vertidos mineros, la ratio Metal/Fe disminuye debido, probablemente, al incremento de la oxidación de la pirita por la mayor actividad bacteriana, en comparación a otros sulfuros metálicos.
8. El mayor aporte de contaminantes que recibe la cuenca del Odiel procede de los Distritos Mineros de Riotinto (7 t/día de Fe y 14 t/día de Al), y Tharsis (5 t/día de Fe y 1.3 t/día de Al), las balsas de Almagrera (2,6 t/día de Fe y 0,7 t/día de Al), y mina de San Telmo (2,1 t/día de Fe y 1,1 t/día de Al). En conjunto se estima que la cuenca del río Odiel recibe anualmente 8700 t de Fe, 7500 t de Al, 2500 t de Zn, 1500 t de Mn, 1200 t de Cu y cantidades menores de otros elementos tóxicos.
9. La especie de arsénico más abundantes en la cuenca del Odiel y en el río Tinto es la inorgánica As(V). La concentración de arsénico total disuelto en las aguas del río Tinto es mayor que en el río Odiel, no obstante, el As (III) representa un 0.5% del arsénico total en el río Tinto mientras que en el Odiel representa por término medio un 9%. Las mayores concentraciones de arsénico se encuentran en los cursos de agua más cercanos a las instalaciones mineras. A medida que los cursos de agua están más alejados de los focos de contaminación, la concentración en ambas especies disminuye, no obstante la relación As(III)/(V) aumenta. La distribución de las especies de As también muestra variaciones estacionales de manera que la ratio As(III)/(V) aumenta en la época húmeda.
10. Existe una tendencia cíclica diaria de las propiedades físico-químicas y composición del agua: durante las horas de sol la temperatura del agua, concentración en oxígeno disuelto, conductividad eléctrica y potencial rédox son mayores, mientras que los valores de pH son mayores por la noche. La concentración de la mayoría de los elementos aumenta en las horas diurnas, excepto la de Fe y As que tiene un comportamiento inverso y se incrementa durante la noche y disminuye en las horas de sol. Esta ciclicidad prodría deberse a un incremento de la actividad bacteriana durante el día debido al incremento de la temperatura.
11. Durante el día la concentración de As(III) disminuye y la de As(V) aumenta debido probablemente a procesos de fotooxidación. Las especies de Fe también muestran una tendencia cíclica diaria. El aumento en las concentraciones de Fe(II) y la disminución de Fe(III) durante las horas diurnas probablemente sea debido tanto a procesos de fotoreducción como de precipitación del Fe(III).
12. Los embalses Sancho y Olivargas se encuentran afectados por los drenajes ácidos de las minas de Tharsis y La Lapilla y las minas de Cueva de la Mora, Confesionarios y

Aguas Teñidas Vieja, respectivamente. Ambos embalses poseen características monomícticas y holomícticas. Se produce una única mezcla vertical de agua completa durante el invierno, alcanzando condiciones aeróbicas en el fondo, y una máxima estratificación térmica después del verano, en cuyo periodo el hipolimnion puede alcanzar condiciones anóxicas. El proceso de mezcla está más favorecido en el embalse del Sancho debido a que posee una profundidad relativa menor que el Olivargas.

13. En el embalse del Sancho el pH se mantiene constante en torno a 4 a lo largo el año. En el Olivargas, el pH varía entre 6.5 y 8, aumentado en el estiaje y disminuyendo después del *turnover*. Para ambos embalses las mayores variaciones de concentración en la columna vertical del agua se dan en el periodo de máxima estratificación. La concentración de la mayoría de los elementos disminuye a medida que la profundidad aumenta. En la zona más profunda aumenta la concentración de bicarbonatos (en el Olivargas) y Fe y, por el contrario, el contenido en sulfatos disminuye.
14. En el agua intersticial de los sedimentos del fondo del embalse del Sancho aumenta el pH (hasta 6.6) respecto a las capas inmediatamente superiores. La conductividad eléctrica disminuye y las condiciones son más reductoras en el agua del sedimento de ambos embalses con respecto a la capa de agua superior. El agua de poro de los sedimentos del embalse del Olivargas posee una mayor concentración en elementos tóxicos que los del embalse del Sancho, particularmente As, Pb y Zn. La concentración de Fe es similar en ambas muestras, no obstante, la proporción de Fe(II) en el embalse del Sancho es mayor que en el Olivargas. En el embalse del Sancho no se ha hallado contenido alguno de azufre, mientras que en el Olivargas si se detectan sulfuros.
15. Los elementos procedentes del AMD más abundantes en los sedimentos del embalse del Olivargas son el Fe (3.9%), Al (1.6%), S (0.5%) y Zn (0.3%). En menor cantidad destacan Cu, Mn, Pb y As. En los sedimentos del embalse del Sancho los más abundantes son el Fe (4.5%), Al (2%) y S (0.2%), y en menor medida el Zn, Cu, Mn y Pb. En el Olivargas, aproximadamente el 5% el Fe total se encuentra como hidróxido de Fe amorfo, mientras que en el Sancho esta fase representa el 3%.
16. Según la proporción de elementos analizados en las diferentes fracciones de la extracción secuencial, Hg, Mn y Zn y Co son considerados como los elementos más móviles y biodisponibles en los sedimentos de ambos embalses. Los metales Pb, Cd y Cu son los que mayor afinidad poseen para ser adsorbidos por óxidos de Fe-Mn. Por su parte Tl, Mo, Cu y Se son los de mayor tendencia a asociarse con los sulfuros o complejarse con la materia orgánica. Finalmente, Sb, Ni, Cr, Al, As y Fe se asocian a la fase residual.

17. Los sedimentos del fondo de los embalses actúan como sumideros de la contaminación produciéndose una atenuación natural de la misma. Esta atenuación se basa fundamentalmente en la precipitación de sulfuros metálicos a partir de procesos de reducción de sulfatos. Según la composición de las especies reducidas de azufre, los sedimentos del Sancho poseen un 16% de sulfuros volátiles en ácidos (SVA), un 22% de azufre elemental (SE) y un 15% de azufre pirítico (SP). Los sedimentos del Olivargas poseen un 6% de azufre elemental (SE) y un 67% de azufre pirítico (SP). La inexistencia de SVA en los sedimentos del Olivargas y la mayor proporción de especies de azufre reducibles en cromo (SE y SP) indica la mayor atenuación de la contaminación que se produce en el embalse del Olivargas con respecto al Sancho, ya que las especies reducibles en cromo son más estables a los procesos de oxidación que las volátiles en ácidos.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Comunidad Europea (1998). Directiva 98/83/C.E. del Consejo de 3 de noviembre de 1998, relativa a la calidad de las aguas destinadas al consumo humano. En: DOCE, Vol. L 330.
- Accornero M., Marini L., Ottonello G. y Vetuschi Zuccolini M. (2005). The fate of major constituents and chromium and other trace elements when acid waters from the derelict Libiola mine (Italy) are mixed with stream waters. *Applied Geochemistry*, 20, 1368-1390.
- Acero P., Ayora C., Torrento C. y Nieto J. M. (2006). The behavior of trace elements during schwertmannite precipitation and subsequent transformation into goethite and jarosite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70, 4130-4139.
- Achterberg E. P., Braungardt C., Morley N. H., Elbaz-Poulichet F. y Leblanc M. (1999). Impact of Los Frailes mine spill on riverine, estuarine and coastal waters in Southern Spain. *Water Research*, 33(16), 3387-3394.
- Adams D. V. (1990). Water and wastewater examination manual. Lewis. 247 pp.
- Aggett J. y Kriegman M. R. (1987). Preservation of arsenic(III) and As(V) in samples of sediment interstitial water. *Analyst*, 112, 153-157.
- Agusa T., Kunito T., Fujihara J., Kubota R., Minh T. B., Kim Trang P. T., Iwata H., Subramanian A., Viet P. H. y Tanabe S. (2006). Contamination by arsenic and other trace elements in tube-well water and its risk assessment to humans in Hanoi, Vietnam. *Environmental Pollution*, 139(1), 95-106.
- Alberts B., Bray D., Lewis J., Raff M., Roberts K. y Watson J. D. (1992). Biología molecular de la célula. Omega, Barcelona. 1300 pp.
- Allison J. D., Brown D. S. y Novo-Gradac K. J. (1990). MINTEQA2/PRODEFA2. A geochemical assessment model for environmental systems. Version 3.0. Environmental Research Laboratory, Office of Research and Development, U.S. Environmental Protection Agency. Athens, Georgia. 106 pp.
- Almodóvar G.R., Sáez R., Pons J.M, Maestre A., Toscano M. y Pascual E. (1998). Geology and genesis of the Aznalcóllar massive sulphide deposits, Iberian Pyrite Belt, Spain. *Mineralium Deposita*, 33, 111-136.
- Alpers C. N., Nordstrom D. K. y Ball J. W. (1989). Solubility of jarosite solid solutions precipitated from acid mine waters, Iron Mountain, California, U.S.A. *Sciences Geologiques Bulletin*, 42, 281-298.
- AMA (1993). Medio Ambiente en Andalucía. Agencia del Medio Ambiente. Junta de Andalucía. 405 pp.

- Anderson R. Y., Dean W. E., Bradbury M. H. y Love D. (1985). Meromictic lakes and varved lake sediments in North America. *U.S. Geological Survey Bulletin*, 1607.
- APHA (1989). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 17th edn. American Public Health Assoc., American Water Works Assoc. and Water Pollution Control Fed. Washington, DC.
- Aposhian H. V., Zheng B., M.M. A., Le X. C., Cebrian M. E. y Cullen W. (2000). DMPS-arsenic challenge test II. Modulation of arsenic species, including monomethylarsonous acid (MMAIII), excreted in human urine. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 165, 74-83.
- Arroyo-Valero L. (1963). Breve historia de Valverde. Imprenta Fernández. Valverde del Camino (Huelva).
- August E. E., McKnight D. M., Hrncir D. C. y Garhart K. S. (2002). Seasonal variability of metals transport through a wetland impacted by mine drainage in the Rocky Mountains. *Environmental Science and Technology*, 36(17), 3779-3786.
- Avery D. (1985). Nunca en el cumpleaños de la reina Victoria: Historia de las minas de Rio Tinto. Labor.
- Ball J. W. y Nordstrom D. K. (1991). User's manual for WATEQ4F, with revised thermodynamic data base and test cases for calculating speciation of major, trace, and redox elements in natural waters. *U.S. Geological Survey, Open-File Report* 91-183.
- Ball J. W. y Nordstrom D. K. (2006). Update on WATEQ4F: A Speciation Code for Major, Trace, and Redox Elements in Natural Waters. En: *International Ground Water Modeling Center*. Colorado School of Mines. May 21-24, Golden, Colorado (USA).
- Baruah N. K., Kotoky P., Bhattacharyya K. G. y Borah G. C. (1996). Metal speciation in Jhanji River sediments. *The Science of the Total Environment*, 193, 1-12.
- Bednar A. J., Garbarino J. R., Ranville J. F. y Wildeman T. R. (2002). Preserving the distribution of inorganic arsenic species in groundwater and acid mine drainage samples. *Environmental Science and Technology*, 36(10), 2213-2218.
- Bednar A. J., Garbarino J. R., Burkhardt M. R., Ranville J. F. y Wildeman T. R. (2004). Field and laboratory arsenic speciation methods and their application to natural-water analysis. *Water Research*, 38, 355-364.
- Bednar A. J., Garbarino J. R., Ranville J. F. y Wildeman T. R. (2005). Effects of iron on arsenic speciation and redox chemistry in acid mine water. *Journal of Geochemical Exploration*, 85, 55-62.
- Berg M., Stengel C., Trang P. T. K., Hung Viet P., Sampson M. L., Leng M., Samreth S. y Fredericks D. (2007). Magnitude of arsenic pollution in the Mekong and Red River Deltas -- Cambodia and Vietnam. *Science of the Total Environment*, 372(2-3), 413-425.
- Berner R. A. (1984). Sedimentary pyrite formation: An update. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48, 605-615.

- Bigham J. M., Carlson L. y Murad E. (1994). Schwertmannite, a new iron oxyhydroxysulphate from Pyhasalmi, Finland, and other localities. *Mineralogica Magazine*, 58(393), 641-684.
- Bigham J. M., Schwertmann U. y Phab G. (1996a). Influence of pH on mineral speciation in a bioreactor simulating acid mine drainage. *Applied Geochemistry*, 11, 845-849.
- Bigham J. M., Schwertmann U., Traina S. J., Winland R. L. y Wolf M. (1996b). Schwertmannite and the chemical modeling of iron in acid sulfate waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(12), 2111-2121.
- Bigham J.M. y Nordstrom D.K. (2000). Iron and hydroxysulfates from acid sulfate waters. En: C.N. Alpers, J.L. Jambor, D.K. Nordstrom (eds.) Sulfate minerals: crystallography, geochemistry and environmental significance. Reviews in mineralogy and geochemistry. Mineralogical Society of America, 40, 351-403.
- Blanco A. y Rothemberg G. (1981). Exploración arqueológica de Huelva. Ed. Bábor, S. A., Barcelona.
- Blasco J., Saenz V. y Gomez-Parra A. (2000). Heavy metal fluxes at the sediment-water interface of three coastal ecosystems from south-west of the Iberian Peninsula. *Science of the Total Environment*, 247(2-3), 189-199.
- Blodau C., Hoffmann S., Peine A. y Peiffer S. Iron and sulfate reduction in the sediments of acidic mine lake 116 (Brandenburg, Germany): Rates and geochemical evaluation. *Water Air and Soil Pollution*, 108, 249-270.
- Blowes D. W., Ptacek C. J., Jambor J. L. y Weisener C. G. (2004). The geochemistry of acid mine drainage. En: Treatise on geochemistry. Environmental geochemistry, Vol. 9, Elsevier. Ed. Lollar, B. S., 149-204.
- Bolivar J. P. (1995). Aplicaciones de las espectrometrías gamma y alfa al estudio del impacto radioactivo producido por industrias no nucleares. Tesis inédita. Universidad de Sevilla. Sevilla. 291 pp.
- Bolliger C., Schroth M. H., Bernasconi S. M., Kleikemper J. y Zeyer J. (2001). Sulfur isotope fractionation during microbial reduction by toluene-degrading bacteria. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65, 3289-3298.
- Boon M. y Heijnen J. J. (1998). Chemical oxidation kinetics of pyrite in bioleaching processes. *Hydrometallurgy*, 48, 27-41.
- Boon M. y Heijnen J. J. (2001). Solid-liquid mass transfer limitation of ferrous iron in the chemical oxidation of FeS₂ at high redox potential. *Hydrometallurgy*, 62, 57-66.
- Borrego J. (1992). Sedimentología del estuario del río Odiel (Huelva, S.O. España). Tesis Doctoral. Universidad de Sevilla. 296 pp.

- Borrego J., Morales J. A., de la Torre M. L. y Grande J. A. (2002). Geochemical characteristics of heavy metal pollution in surface sediments of the Tinto and Odiel river estuary (southwestern Spain). *Environmental Geology*, 41, 785-796.
- Bottomley D. J. (1984). Origin of some arseniferous groundwater in Nova Scotia and New Brunswick. *Canadian Journal of Hidrology*, 69, 223-257.
- Brake S. S., Dannelly H. K. y Connors K. A. (2001a). Controls on the nature and distribution of an alga in coal mine-waste environments and its potential impact on water quality. *Environmental Geology*, 40(4-5), 458-469.
- Brake S. S., Dannelly H. K., Connors K. A. y Hasiotis S. T. (2001b). Influence of water chemistry on the distribution of an acidophilic protozoan in an acid mine drainage system at the abandoned Green Valley coal mine, Indiana, USA. *Applied Geochemistry*, 16, 1641-1652.
- Brake S. S., Hasiotis S. T., Dannelly H. K. y Connors K. A. (2002). Eukaryotic stromatolite builders in acid mine drainage: Implications for Precambrian iron formations and oxygenation of the atmosphere? *Geology*, 30(7), 599-602.
- Brake S. S., Hasiotis S. T. y Dannelly H. K. (2004). Diatoms in acid mine drainage and their role in the formation of iron-rich stromatolites. *Geomicrobiology Journal*, 21(5), 331-340.
- Braungardt C. B., Achterberg E. P., Elbaz-Poulichet F. y Morley N. H. (2003). Metal geochemistry in a mine polluted estuarine system in Spain. *Applied Geochemistry*, 18, 1757-1771.
- Breemen N. (1973). Dissolved aluminum in acid sulfate soils and in acid mine waters. *Soil Science Society of America Journal*, 37, 694-697.
- Bruchert V., Knoblauch C. y Jorgensen B. B. (2001). Controls on stable sulfur isotope fractionation during bacterial sulfate reduction in Arctic sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65, 763-776.
- Buckby T., Black S., Coleman M. L. y Hodson M. E. (2003). Fe-sulphate-rich evaporative mineral precipitates from the Río Tinto, southwest Spain. *Mineralogical Magazine*, 67(2), 263-278.
- Buckley A. N. y Woods R. (1987). The surface oxidation of pyrite. *Applied Surface Science*, 27(4), 437-452.
- Burton E. D., Bush R. T. y Sullivan L. A. (2006). Elemental sulfur in drain sediments associated with acid sulfate soils. *Applied Geochemistry*, 21(7), 1240-1247.
- Butler I. B. y Rickard D. (2000). Framboidal pyrite formation via the oxidation of iron (II) monosulfide by hydrogen sulphide. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(15), 2665-2672.
- Butler T. W. y Seitz J. C. (2006). Apparent seasonal variations in iron photoreduction in acidic discharge from a former pyrite mine, Oakland, California. *Applied Geochemistry*, 21(7), 1109-1122.

- Canfield D. E. (2001). Isotope fractionation by natural populations of sulfate-reducing bacteria. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65, 1117-1124.
- Cánovas C. R., Nieto J. M. y Sarmiento A. M. (2005). Water quality in two rivers affected by AMD: The Tinto and Odiel rivers (SW Spain). En: *Processing and Disposal of Mineral Industry Wastes '05*. June, 13-15, Falmouth, UK.
- Cánovas C. R., Olías M., Nieto J. M., Sarmiento A. M. y Cerón J. C. (2007). Hydrogeochemical characteristics of the Tinto and Odiel rivers (SW Spain). Factor controlling metal contents. *Science of the Total Environment*, 373, 363-382.
- Carrasco Martiáñez I. (2000). Riotinto cuna de la Minería. Historia de la Faja Pirítica Ibérica. *Bocamina*, 5.
- Carvalho D., Correia H. A. C. y Inverno C. M. C. (1976). Contribuição para o conhecimento geológico do Grupo de Ferreira-Ficalho. Suas relações con Fraixa Piritosa e Grupo do Pulo do Lobo. *Memórias e Notícias*, 82, 154-169.
- Casiot C., Leblanc M., Bruneel O., Personne J. C., Koffi K. y Elbaz-Poulichet F. (2003a). Geochemical processes controlling the formation of As-rich waters within a tailings impoundment (Canoulès, France). *Aquatic Geochemistry*, 9, 273-290.
- Casiot C., Morin G., Juillot F., Bruneel O., Personne J. C., Leblanc M., Duquesne K., Bonnefoy V. y Elbaz-Poulichet F. (2003b). Bacterial immobilization and oxidation of arsenic in acid mine drainage (Carnoules creek, France). *Water Research*, 37, 2929-2936.
- Casiot C., Bruneel O., Personne J. C., Leblanc M. y Elbaz-Poulichet F. (2004). Arsenic oxidation and bioaccumulation by the acidophilic protozoan, *Euglena mutabilis*, in acid mine drainage (Carnoulès, France). *Science of the Total Environment*, 320, 259-267.
- Casiot C., Lebrun S., Morin G., Bruneel O., Personne J. C. y Elbaz-Poulichet F. (2005a). Sorption and redox processes controlling arsenic fate and transport in a stream impacted by acid mine drainage. *Science of the Total Environment*, 347, 122-130.
- Casiot C., Sarmiento A. M., Motelica-Heino M., Nieto J. M. y Elbaz-Poulichet F. (2005b). Iron isotopes in acid stream waters and iron-rich solids from abandoned mining areas along Tinto and Odiel watersheds. En: 9th International mine water association congress, Dpto. Explotación y Prospección de Minas. Ed. Loredó, J. y Pendás, F., 117-124.
- Cavazza C., Giudici-Ortoni M. T., Nitschke W., Appia C., Bonnefoy V. y Bruschi M. (1996). Characterisation of a new cytochrome c4 isolated from *Thiobacillus ferrooxidans*. *European Journal of Biochemistry*, 242, 308-314.
- Cerón J. C., Borrego J. y Morales J. A. (2000). Sobre la contaminación de las aguas del estuario de los ríos Tinto y Odiel (Huelva). *Geogaceta*, 27, 39-42.
- Cole S. (1998). The emergence of treatment wetlands. *Environmental Science and Technology*, 32, 218-223.

- Concha G., Vogler G., Lezcano D., Nermell B. y Vahter M. (1998). Exposure to inorganic arsenic metabolites during early human development. *Toxicological Sciences*, 70, 1926-1933.
- Cossa D., Elbaz-Poulichet F. y Nieto J. M. (2001). Mercury in the Tinto-Odiel Estuarine system (Gulf of Cadiz, Spain): Sources and dispersión. *Aquatic Geochemistry*, 7, 1-12.
- Crespo-Blanc A. (1992). Structure and kinematics of a sinistral transpresssive suture between the Ossa-Morena and the South Portuguese Zones, South Iberian Massif. *Journal of Geological Society of London*, 149, 401-411.
- Crespo-Blanc A. (2004). La banda metamórfica de Aracena. En: J.A. Vera. *Geología de España*. SGE-IGME, Madrid, 890 pp.
- Cullen W. R. y Reimer K. J. (1989). Arsenic speciation in the environment. *Chemical Reviews*, 89, 713-764.
- Custodio E. y Llamas M. R. (1996). Hidrología subteránea. Ediciones Omega, S.A. Vol. 1, 1157 pp.
- Chatterjee A., Das D., Mandal B. K., Chowdhury T. R., Samanta G. y Chakraborti D. (1995). Arsenic in ground water in six districts of West Bengal, India: the biggest arsenic calamity in the world. Part 1. Arsenic species in drinking water and urine of the affected people. *Analyst*, 120, 643-650.
- Chavarie C., Karamanev D., Godard F., Garnier A. y Andre G. (1993). Comparison of the kinetics of ferrous iron oxidation by three different strains of *Thiobacillus ferrooxidans*. *Geomicrobiology Journal*, 11, 57-63.
- Cheam V. y Agemian H. (1980). Preservation of inorganic arsenic species at microgram levels in water samples. *Analyst*, 105, 737-743.
- Checkland S. G. (1967). The mines of Tharsis: Roman, French and British enterprise in Spain. George Allen & Unwin Ltd. 288 pp.
- Daoud J. y Karamanev D. (2006). Formation of jarosite during Fe²⁺ oxidation by *Acidithiobacillus ferrooxidans*. *Minerals Engineering*, 19, 960-967.
- Das D., Chatterjee B. K., Mandal B. K., Samanta G., Chakraborti D. y Chanda B. (1995). Arsenic in groundwater in six districts of West Bengala, India: The biggest arsenic calamintyin the world. Part 2. Arsenic concentration in drinking water, hair, nails, urine, skin-scale and liver tissue (biopsy) of affected people. *Analyst*, 120, 919-924.
- Daus B., Mattusch J., Paschke A., Wennrich R. y Weiss H. (2000). Kinetics of the arsenite oxidation in seepage water from a tin mill tailings pond. *Talanta*, 51, 1087-1095.
- Daus B., Mattusch J., Wennrich R. y Weiss H. (2002). Investigation on stability and preservation of arsenic species in iron rich water samples. *Talanta*, 58, 57-65.
- Davis J.C. (1986). *Stadistics and data anaysis in Geology*. John Wiley and sons. New York.

- Davis R. A., Welty A. T., Borrego J., Morales J. A., Pendon J. G. y Ryan J. G. (2000). Rio Tinto estuary (Spain): 5000 years of pollution. *Environmental Geology*, 39(10), 1107-1116.
- De los Ríos A. (1983). España. Sus Monumentos y Artes. Su Naturaleza e Historia. Huelva. Excma. Diputación de Huelva. Instituto de Estudios Onubenses Padre Marchena. Huelva.
- Debusk A. T., Laughlin R. B. y Schwartz L. N. (1996). Retention and compartmentalization of lead and cadmium in wetland microcosms. *Water Research*, 30(11), 2707-2716.
- Delgado-Quesada M., Liñán E., Pascual E. y Pérez-Lorente F. (1977). Criterios para la diferenciación de dominios en Sierra Morena Central. *Estudios Geológicos*, 12, 75-90.
- Delnomdedieu M., Basti M. M., Otvos J. D. y DJ. T. (1994). Complexation of arsenic species in rabbit erythrocytes. *Chemical Research in Toxicology*, 7, 621-627.
- DeNicola D. M. (2000). A review of diatoms found in highly acidic environments. *Hydrobiologia*, 433(1 - 3), 111-122.
- Detmers J., Bruchert V., Habicht K. S. y Kuever J. (2001). Diversity of sulfur isotope fractionations by sulfate-reducing prokaryotes. *Applied and Environmental Microbiology*, 67, 888-894.
- Dinelli E., Lucchini F., Fabbri M. y Cortecchi G. (2001). Metal distribution and environmental problems related to sulfide oxidation in the Libiola copper mine area (Ligurian Apennines, Italy). *Journal of Geochemical Exploration*, 74, 141-152.
- Dinelli E. y Tateo F. (2002). Different types of fine-grained sediments associated with acid mine drainage in the Libiola Fe-Cu mine area (Ligurian Apennines, Italy). *Applied Geochemistry*, 17, 1081-1092.
- Dinges R. (1982). Natural systems for water pollution control. Van Nostrand Reinhold Co. New York. 252 pp.
- Dixit S. y Hering J. G. (2003). Comparison of arsenic(V) and arsenic(III) sorption onto iron oxide minerals: Implications for arsenic mobility. *Environmental Science and Technology*, 37, 4182-4189.
- Dobran S. y Zagury G. J. (2006). Arsenic speciation and mobilization in CCA-contaminated soils: Influence of organic matter content. *Science of the Total Environment*, 364(1-3), 239-250.
- Dolla A., Fournier M. y Dermoun Z. (2006). Oxygen defense in sulfate-reducing bacteria. *Journal of Biotechnology*, 126(1), 87-100.
- Doyle G. A. y Runnells D. D. (1997). Physical limnology of existing mine pit lake. *Mining Engineering*, December, 76-80.
- Drever J. I. (1997). The geochemistry of natural waters: surface and groundwater environments. Prentice-Hall. New Jersey, USA. , 437 pp.

- Driehaus W., Seith R. y Jekel M. (1995). Oxidation of arsenate (III) with manganese oxides in water treatment. *Water Research*, 29(1), 297-305.
- Duan W. M., Coleman M. L. y Pye K. (1997). Determination of reduced sulphur species in sediments - an evaluation and modified technique. *Chemical Geology*, 141, 185-194.
- Dutrizac J. E. (1999). The effectiveness of jarosite species for precipitating sodium jarosite. *Jom*, 51(12), 30-32.
- Eary L. E. y Schramke J. A. (1990). Rates of inorganic oxidation reaction involving dissolved oxygen. En: *Chemical modeling of aqueous systems*, American Chemical Society. Ed. Melchior, D. C. y Bassett, R. L.
- Eary L. E. (1999). Geochemical and equilibrium trends in mine pit lakes. *Applied Geochemistry*, 14, 963-987.
- Echenagusia J. (1999). Huelva. Gestión de ciudad. Gerencia Municipal de Urbanismo. Huelva. 159 pp.
- Elbaz-Poulichet F. y Dupuy C. (1999). Behavior of rare earth elements at the freshwater-seawater interface of two acid mine rivers: the Tinto and Odiel (Andalucia, Spain). *Applied Geochemistry*, 14, 1063-1072.
- Elbaz-Poulichet F., Morley N. H., Cruzado A., Velasquez Z., Achterberg E. P. y Braungardt C. B. (1999). Trace metal and nutrient distribution in an extremely low pH (2.5) river-estuarine system, the Ria of Huelva (South-West Spain). *The Science of the Total Environment*, 227, 73-83.
- Elbaz-Poulichet F., Dupuy C., Cruzado A., Velasquez Z., Achterberg E. P. y Braungardt C. B. (2000). Influence of sorption processes by iron oxides and algae fixation on arsenic and phosphate cycle in an acidic estuary (Tinto River, Spain). *Water Research*, 34(12), 3222-3230.
- Elbaz-Poulichet F., Braungardt C., Achterberg E., Morley N., Cossa D., Beckers J. M., Nomerange P., Cruzado A. y Leblanc M. (2001a). Metal biogeochemistry in the Tinto-Odiel rivers (Southern Spain) and in the Gulf of Cadiz: a synthesis of the results of TOROS project. *Continental Shelf Research*, 21, 1961-1973.
- Elbaz-Poulichet F., Morley N. H., Beckers J. M. y Nomerange P. (2001b). Metal fluxes through the Strait of Gibraltar: the influence of the Tinto and Odiel rivers (SW Spain). *Marine Chemistry*, 73, 193-213.
- Ellis J. B., Shutes R. B., Revitt D. M. y Zhang T. T. (1994). Use of macrophytes for pollution treatment in urban wetlands. *Resources, Conservation and Recycling*, 11, 1-12.
- Emett M. T. y Khoe G. H. (2001). Photochemical oxidation of arsenic by oxygen and iron in acidic solutions. *Water Research*, 35, 649-656.
- Evangelous V. P. y Zhang Y. L. (1995). A review: pyrite oxidation mechanisms and acid mine drainage prevention. *Environmental Science and Technology*, 25(2), 141-199.

- Evangelous V. P. (1998). Pyrite chemistry: The key for abatement of acid mine drainage. En: Acidic mining lakes, Springer. Ed. Geller, W., Klapper, H. y Salomons, W., 197-222.
- Evans M. G. y Uri N. (1949). Photochemical polymerization in aqueous solution. *Nature*, 164, 404-405.
- Fernández-Remolar D., Gómez-Elvira J., Gómez F., Sebastian E., Martín J., Manfredi J. A., Torres J., González Kesler C. y Amils R. (2004). The Tinto River, an extreme acidic environment under control of iron, as an analog of the Terra Meridiani hematites site of Mars. *Planetary and Space Science*, 52, 239-248.
- Fernández-Remolar D. C., Morris R. V., Gruener J. E., Amils R. y Knoll A. H. (2005). The Río Tinto Basin, Spain: Mineralogy, sedimentary geobiology, and implications for interpretation of outcrop rocks at Meridiani Planum, Mars. *Earth and Planetary Science Letters*, 240, 149-167.
- Fiedler H. D., López-Sánchez J. F., Rauret G., Quevauviller P., Ure A. M. y Muntau H. (1994). Study of the stability of extractable trace metal contents in a river sediment using sequential extraction. *Analyst*, 119, 1109-1114.
- Flores-Caballero M. (1981). La rehabilitación borbónica de las minas de Rio Tinto. Instituto de Estudios Onubenses Padre Marchena. Excm. Diputación Provincial de Huelva. Huelva.
- Flores Caballero M. (1983). La rehabilitación Borbónica de las minas de Riotinto (1725-1810). *Instituto de Estudios Onubenses "Padre Marchena"*.
- Flores Caballero M. (1988). Análisis de los principales factores que han determinado las explotaciones de las minas de Riotinto. En: *Memoria del primer Congreso Nacional Cuenca Minera de Riotinto*. Huelva.
- Fonseca P. (1997). Domínios meridionais da Zona de Ossa-Morena e limites com a Zona Sul Portuguesa: metamorfismo de alta pressão relacionado com a sutura varisca ibérica. En: A. A. Araujo y M. F. Pereira, Eds. *Estudos sobre a Geologia da Zona de Ossa-Morena (Maciço Ibérico), Livro Homenagem Prof. F. Gonçalves*. Unv. Évora, 133-168.
- Förstner U. (1985). Chemical forms and reactivities of metals in sediments. En: *Chemical methods for assessing bio-available metals in sludges and soils*, Elsevier. Ed. Leschber, R., Davis, R. D. y L'Hermite, P., 1-31.
- Fowler T. A. (2001). On the kinetics and mechanism of the dissolution of pyrite in the presence of thiobacillus ferrooxidans. *Hydrometallurgy*, 59, 257-270.
- Francesconi K. A. y Kuehnelt D. (2002). Arsenic Compounds in the Environment. En: *Environmental Chemistry of Arsenic*, Ed. Frankenberger, W. T. y Marcel Dekker, I., 51-94
- Franklin J. M., Sangster D. F. y Lydon J. W. (1981). Volcanogenic massive sulphide deposits. *Economic Geology*, 75th Anniv. , 485-627.

- Fritz S. C. y Carlson R. E. (1982). Stratigraphic Diatom and Chemical Evidence for Acid Strip-Mine Lake Recovery. *Water Air and Soil Pollution*, 17(2), 151-163.
- Gambrell R. P., Khalid R. A. y Patrick W. H. (1976). Physicochemical parameters that regulate mobilization and immobilization of toxic heavy metals. En: Proc. Speciality Conference on Dredging and its Environmental Effects, Amer Society Civil. Eng. Ed. Krenkel, J. H. y Burdick, J. C., 418-434.
- Gammons C. H., Nimick D. A., Parker S. R., Cleasby T. E. y McCleskey R. B. (2005a). Diel behavior of iron and other heavy metals in a mountain stream with acidic to neutral pH: Fisher Creek, Montana, USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(10), 2505-2516.
- Gammons C. H., Wood S. A. y Nimick D. A. (2005b). Diel behavior of rare earth elements in a mountain stream with acidic to neutral pH. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(15), 3747-3758.
- García A. G., D'Hiriart J., Giulliti J., Lin H., Custo G., Hidalgo M. D. V., Litter M. I. y Blesa M. A. (2004). Solar induced removal of arsenic from contaminated groundwater: the interplay of solar energy and chemical variables. *Solar Energy*, 77, 601-613.
- Garrels R. M. y Thompson M. E. (1960). Oxidation of pyrite by iron sulfate solutions. *Australian Journal Science*, 258A, 57-67.
- Gault A. G., Cooke D. R., Townsend A. T., Charnock J. M. y Polva D. A. (2005). Mechanisms of arsenic attenuation in acid mine drainage from Mount Bischoff, western Tasmania. *Science of the Total Environment*, 345, 219-228.
- Gebel T. (2000). Confounding variables in the environmental toxicology of arsenic. *Toxicology*, 144, 155-62.
- Gibbs R. J. (1977). Transport phases of transition metals in the Amazonas and Yukon Rivers. *Bulletin Geological Society of America*, 88, 829-843.
- Gibson M. J. y Farmer J. G. (1986). Multi-step sequential chemical extraction of heavy metals from urban soils. *Environmental Pollution Ser. B.*, 11, 117-135.
- Gómez-Ariza J. L., Giraldez I., Sanchez-Rodas D., Acuna T. y Morales E. (1999). The use of transplanted *Venerupis decussata* to evaluate the pollution of heavy metals and tributyltin in marinas. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 75(1-2), 107-120.
- Gómez-Ariza J. L., Morales E., Giraldez I., Sánchez-Rodas D. y Velasco A. (2001). Sample treatment in chromatography-based speciation of organometallic pollutants. *Journal of Chromatography*, 938, 211-224.
- Gómez Ruiz R. (2003). Molinos en el Río Odiel. Un estudio de arqueología Industrial en los límites del Andévalo. Junta de Andalucía. Conserjería de Medio Ambiente. 138 pp.

- Grande J. A., Borrego J. y Morales J. A. (1999). A study of heavy metal pollution in the Tinto-Odiel estuary in southwestern Spain using factor analysis. *Environmental Geology*, 39(10), 1095-1101.
- Grande J. A., Borrego J., De La Torre M. L. y Sainz A. (2003). Application of cluster analysis to the geochemistry zonation of the estuary waters in the Tinto and Odiel Rivers (Huelva, Spain). *Environmental Geochemistry and Health*, 25(2), 233-246.
- Gray S., Kinross J., Read P. y Marland A. (2000). The nutrient assimilative capacity of Mearns as a substrate for waste treatment. *Water Research*, 34(8), 2183-2190.
- Greenway M. y Simpson J. S. (1996). Artificial wetlands for wastewater treatment, water reuse and wildlife in Queens Land, Australia. *Water Science and Technology*, 33, 221-229.
- Groudev S. N., Komnitsas K., Spasova I. I. y Paspaliaris I. (2001). Treatment of acid mine drainage by a natural wetland. En: *Wetlands and Remediation Conference*. Burlington, USA.
- Guthrie J. W., Hassan N. M., Salam M. S. A., Fafous I. I., Murimboh C. A., Murimboh J., Chakrabarti C. L. y Grégoire D. C. (2005). Complexation of Ni, Cu, Zn and Cd by DOC in some metal-impacted freshwater lakes: a comparison of approaches using electrochemical determination on free-metal-ion and labile complexes and a computer speciation model, WHAM V and VI. *Analytica Chimica Acta*, 528, 205-218.
- Hall G. E., Pelchat J. C. y Gauthier G. (1999). Stability of inorganic arsenic(III) and arsenic(V) in water samples. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 14, 205-213.
- Hammarstrom J. M., Seal II R. R., Meier A. L. y Kornfeld J. M. (2005). Secondary sulfate minerals associated with acid drainage in the eastern US: recycling of metals and acidity in surficial environments. *Chemical Geology*, 215, 407-431.
- Harneit K., Goksel A., Kock D., Klock J. H., Gehrke T. y Sand W. (2006). Adhesion to metal sulfide surfaces by cells of *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Acidithiobacillus thiooxidans* and *Leptospirillum ferrooxidans*. *Hydrometallurgy*, 83(1-4), 245-254.
- Hem J. D. (1972). Chemistry and occurrence of cadmium and zinc in surface water and ground water. *Water Resources Research*, 8, 661-679.
- Hem J. D. (1977). Reactions of metal ions at surfaces of hydrous iron oxide. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 41(4), 527-538.
- Hem J. D. (1985). Study and interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water. USGS. Alexandria, USA. 264 pp.
- Holmes P. R. y Crundwell F. K. (2000). The kinetics of the oxidation of pyrite by ferric ions and dissolved oxygen: An electrochemical study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(2), 263-274.
- Howard J. L. y Sledzinski G. (1996). Geochemical behavior of lead in an altisol an ultisol at high levels of contamination. *Journal of Soil Contamination*, 5, 61-81.

- Hudson-Edwards K. A., Schell C. y Macklin M. G. (1999). Mineralogy and geochemistry of alluvium contaminated by metal mining in the Rio Tinto area, southwest Spain. *Applied Geochemistry*, 14, 1015-1030.
- Huerta-Díaz M. A. y Morse J. W. (1990). A quantitative method for determination of trace metal concentration in sedimentary pyrite. *Marine Chemistry*, 29, 119-144.
- Huerta-Díaz M. A., Carignan R. y Tessier A. (1993). Measurement of trace metals associated with acid volatile sulfides and pyrite in organic freshwater sediments. *Environmental Science and Technology*, 27, 2367-2372.
- Hug S. J., Canonica L., Gechter D. y Von Gunten U. (2001). Solar oxidation and removal of arsenic at circumneutral pH in iron containing waters. *Environmental Science and Technology*, 35(10), 2114-2121.
- Hunter D. A., Goessler W. y Francesconi K. A. (1998). Uptake of arsenate, dimethylamine oxide and arsenobetaine by the shrimp *Crangon crangon*. *Marine Biology*, 131(3), 543-552.
- ITGE (1989). Mapa Metalogénico de España. Cartografía de Madrid. Escala 1:200000. Hoja n 75 (Sevilla). Instituto Tecnológico Geominero de España.
- Izquierdo C., Usero J. y Gracia I. (1997). Speciation of heavy metals in sediments from salt marshes on the southern Atlantic coast of Spain. *Marine Pollution Bulletin*, 34(2), 123-128.
- Jambor J.L. y Roberts A.C. (1995). New mineral name. *American Mineralogist*, 80, 184-188.
- Jamieson H. E., Robinson C., Alpers C. N., McCleskey R. B., Nordstrom D. K. y Peterson C. (2005). Major and trace element composition of copiapite-group minerals and coexisting water from the Richmond mine, Iron Mountain, California. *Chemical Geology*, 215, 387-405.
- Jarvis A. P. y Younger P. L. (2000). Broadening the scope of mine water environmental impact assessment: a UK perspective. *Environmental Impact Assessment Review*, 20, 85-96.
- Johnson C. A. (1986). The regulation of trace element concentrations in river and estuarine waters contaminated with acid mine drainage: the adsorption of Cu and Zn on amorphous Fe oxyhydroxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50, 2433-2438.
- Jones C. A., Nimick D. A. y McCleskey R. B. (2004). Relative effect of temperature and pH on diel cycling of dissolved trace elements in Prickly Pear Creek, Montana. *Water, air and soil pollution*, 153, 95-113.
- Jonsson J., Jonsson J. y Lovgren L. (2006). Precipitation of secondary Fe(III) minerals from acid mine drainage. *Applied Geochemistry*, 21, 437-445.
- Julivert M., Fontboté J. M., Ribeiro A. y Conde L. (1974). Mapa tectónico de la Península Ibérica y Baleares. Servicio de Publicaciones. Ministerio de Industria. IGME. 113 pp.

- Kahle J. y Zauke G. P. (2003). Bioaccumulation of trace metals in the Antarctic amphipod *Orchomene plebs*: evaluation of toxicokinetic models. *Marine Environmental Research*, 55(5), 359-384.
- Kairies C. L., Capo R. C. y Watzlaf G. R. (2005). Chemical and physical properties of iron hydroxide precipitates associated with passively treated coal mine drainage in the Bituminous Region of Pennsylvania and Maryland. *Applied Geochemistry*, 20, 1445-1460.
- Karlsson S., Hakansson K., Ledin A. y Allard B. (1995). Light induced changes of Fe(II)/Fe(III) and their implications for colloidal forms of Al, Mn, Cu, Zn and Cd in an acidic lake polluted with mine waste effluents. *Journal of Geochemical Exploration*, 52(1-2), 145-159.
- Kheboian C. y Bauer C. F. (1987). Accuracy of selective extraction procedures for metal speciation in model aquatic sediments. *Analytical Chemistry*, 59, 1417-1423.
- Kim J. Y. y Chon H. T. (2001). Pollution of a water course impacted by acid mine drainage in the Imgok creek of the Gangreung coal field, Korea. *Applied Geochemistry*, 16, 1387-1396.
- Kimball B. A., McKnight D. M., Wetherbee G. A. y Harnish R. A. (1992). Mechanisms of Iron Photoreduction in a Metal-Rich, Acidic Stream (St-Kevin Gulch, Colorado, USA). *Chemical Geology*, 96(1-2), 227-239.
- Kimball B. A., Runkel R. L., Walton-Day K. y Bencala K. E. (2002). Assessment of metal loads in watersheds affected by acid mine drainage by using tracer injection and synoptic sampling: Cement Creek, Colorado, USA. *Applied Geochemistry*, 17, 1183-1207.
- Kleinmann, R.P.L. (1989). Acid mine drainage in the United States. Controlling the impact on streams and rivers. En: 4th World Congress on the Conservation of the Built and Natural Environments. Toronto, 1-10.
- Knöller K., Fauville A., Mayer B., Strauch G., Friese K. y Veizer J. (2004). Sulfur cycling in an acid mining lake and its vicinity in Lusatia, Germany. *Chemical Geology*, 204, 303-323.
- Kostka J. E. y Luther G. W. (1994). Partitioning and speciation of solid phase iron in saltmarsh sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58, 1701-1710.
- Kribek B. (1975). The origin of framboids as a surface effect on sulphur grains. *Mineralium Deposita*, 10, 389-396.
- Langmuir D. (1997). *Aqueous environmental geochemistry*. Prentice Hall. 600 pp.
- Lambeth R.H. (1999). Natural attenuation of acidic drainage from sulfidic tailings at a site in Washington State. En: *Reviews in economic geology*, Vol. 6B. The environmental geochemistry of mineral deposits, Society of Economic Geologists, INC. Ed. Filipek, L. H. y Plumlee, G. S., 479-491.
- Lawrence J., Swerhone G. y Kwong Y. (1998). Natural attenuation of aqueous metal contamination by an algal mat. *Canadian Journal of Microbiology*, 44, 825-255.

- Le X. C. (2002). Arsenic Speciation in the Environment and Humans. En: Environmental Chemistry of Arsenic, Ed. Frankenberger, W. T. y Marcel Dekker, I., 95-116 pp.
- Leblanc M., Achard B., Othman D. B., Luck J. M., Bertrand-Sarfati J. y Personne J. C. (1996). Accumulation of arsenic from acidic mine waters by ferruginous bacterial accretions (stromatolites). *Applied Geochemistry*, 11, 541-554.
- Leblanc M., Morales J. A., Borrego J. y Elbaz-Poulichet F. (2000). 4500-year-old mining pollution in Southwestern Spain: long-term implications for modern mining pollution. *Economic Geology*, 65, 655-662.
- Leduc D., Leduc L. G. y Ferroni G. D. (2002). Quantification of bacterial populations indigenous to acidin drainage streams. *Water, Air, and Soil Pollution*, 135, 1-21.
- López-Fernández A. J., López-Montenegro G. y Romero-Sousa J. M. (2003). Tratamiento de aguas de minería en el Río Odiel. *Revista de Medio Ambiente. CMA, Junta de Andalucía*, 44, 52-55.
- López-González N., Borrego J., Morales J. A., Carro B. y Lozano-Soria O. (2006a). Metal fractionation in oxic sediments of an estuary affected by acid mine drainage (southwestern Spain). *Estuarine Coastal and Shelf Science*, 68, 297-304.
- López-González N., Borrego J., Ruiz F., Carro B., Lozano-Soria O. y Abad M. (2006b). Geochemical variations in estuarine sediments: Provenance and environmental changes (Southern Spain). *Estuarine Coastal and Shelf Science*, 67, 313-320.
- López-Sánchez J. F., Rubio R. y Rauret G. (1993). Comparison of two sequential extraction procedures for trace metal partitioning in sediments. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 51, 113-121.
- Lopezartiguez M., Soria M. L. y Repetto M. (1989). Heavy-Metals in Bivalve Mollusks in the Huelva Estuary. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 42(4), 634-642.
- Loredo J., Alvarez R. y Ordóñez A. (2005). Release of toxic metals and metalloids from Los Ruedos mercury mine (Asturias, Spain). *Science of the Total Environment*, 340, 247-260.
- Lottermoser B. G. (2005). Evaporative mineral precipitates from a historical smelting slag dump, Rio Tinto, Spain. *Neues Jahrbuch Fur Mineralogie-Abhandlungen*, 181(2), 183-190.
- Love L. G. (1957). Micro-organisms and the presence of syngenetic pyrite. *Quarterly Journal of the Geological Society of London*, 113, 429-440.
- Lovley D. (1991). Dissimilatory Fe(III) and Mn(IV) reduction. *Microbiological Reviews*, 55, 259-287.
- Lowe K. L., Dichristina T. J., Roychoudhury A. N. y Van Cappellen P. (2000). Microbiological and geochemical characterization of microbial Fe(III) reduction in salt marsh sediments. *Geomicrobiology Journal*, 17, 163-176.

- Lowson R. T. (1982). Aqueous oxidation of pyrite by molecular oxygen. *Chemical Reviews*, 82, 461-497.
- Luoma S. N. y Davis J. A. (1983). Requirements for modeling trace metal partitioning in oxidized estuarine sediments. *Marine Chemistry*, 12, 159-181.
- Luther G. W. (1987). Pyrite oxidation and reduction: molecular orbital theory considerations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51, 3193-3199.
- Luther G. W. (1990). The frontier-molecular-orbital theory approach in geochemical processes. En: *Aquatic chemical kinetics*, Wiley-Inter-Science. Ed. Stumm, W., 173-198.
- Luther G. W., Glazer B., Ma S., Thowborst R., Shultz B. R., Druschel G. y Kraiya C. (2003). Iron and sulfur chemistry in a stratified lake: Evidence for iron-rich sulfide complexes. *Aquatic Geochemistry*, 9, 87-110.
- Madoz P. (1985). Diccionario Geográfico, Histórico y Estadístico. Madrid, 1847. Referencias a Gibraltor. Excma. Diputación de Huelva. Huelva.
- Mandal B. K. y Suzuki K. T. (2002). Arsenic round the world: a review. *Talanta*, 58, 201-235.
- Mandariaga C. (1920). La repatriación del beneficio de nuestras piritas. Antecedentes para el estudio de una nacionalización. Junta de Pensiones para Ingenieros y Obreros.
- Martin-Diaz M. L., Riba I., Casado-Martinez M. C. y DelValls A. (2006). Bioavailability of metals in sediments from Spanish estuaries using *Carcinus maenas*. *Ciencias Marinas*, 32(2B), 412-420.
- Martin J. M., Nirel P. y Thomas A. J. (1987). Sequential extraction techniques: promises and problems. *Marine Chemistry*, 22, 313-341.
- Mathews C. T. y Robins R. G. (1972). The oxidation of ferrous disulfide by ferric sulfate. *Australian Chemical Engineering*, 13, 21-25.
- McCleskey R. B., Nordstrom D. K. y Maest A. S. (2004). Preservation of water samples for arsenic (III/V) determinations: an evaluation of the literature and new analytical results. *Applied Geochemistry*, 19, 995-1009.
- McKibben M. A. y Barnes H. L. (1986). Oxidation of pyrite in low temperature acidic solutions: rate laws and surface textures. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50, 1509-1520.
- McKnight D. M., Kimball B. A. y Bencala K. E. (1988). Iron photoreduction and oxidation in an acidic mountain stream. *Science*, 240, 637-640.
- McKnight D. y Bencala K. E. (1989). Reactive iron transport in an acidic mountain stream in Summit County, Colorado: A hydrologic perspective. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53, 2225-2234.
- McKnight D. M., Kimball B. A. y Runkel R. L. (2001). pH dependence of iron photoreduction in a rocky mountain stream affected by acid mine drainage. *Hidrological Processes*, 15, 1979-1992.

- Meng X., Korfiatis G. P., Bang S. y Bang K. W. (2002). Combined effects of anions on arsenic removal by iron hydroxides. *Toxicology Letters*, 133, 103-111.
- Mészáros E. (1999). Fundamentals of atmospheric aerosol chemistry. Akadémiai Kiado.
- Miller W. P., Martens D. C. y Zelany L. W. (1986). Effect of the sequence in extraction of trace metals from soils. *Soil Science Society of America Journal*, 50, 598-601.
- Millero F. J. (1985). The effect of ionic interactions on the oxidation of metals in natural waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49, 547-553.
- Millero F. J., Sotolongo S. y Izaguirre M. (1987). The oxidation kinetics of Fe(II) in seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51, 793-801.
- Monna F., Petit C., Guillaumont J. P., Jouffroy-Bapicot I., Blanchot C., Dominik J., Losno R., Richard H., Lévêque J. y Chateau C. (2004). History and environmental impact of mining activity in Celtic Aeduan Territory recorded in a Peat Bog (Morvan, France). *Environmental Science and Technology*, 38(3), 665-673.
- Monterroso C. y Macias F. (1998). Drainage waters affected by pyrite oxidation in coal mine in Galicia (NW Spain): Composition and mineral stability. *The Science of the Total Environment*, 216, 121-132.
- Montgomery H. H. C. y Hart I. C. (1974). The design of sampling programmes for rivers and effluents. *Water Pollution Control*, 33, 77-101.
- MOPU. (1987). Medio Ambiente en España 1986. Dirección General del Medio Ambiente. 352 pp.
- Mora-Negro y Garrocho J. A. (1974). Huelva Ilustrada. Año 1762. Instituto de Estudios Onubenses Padre Marchena. Huelva. 101-102.
- Moreno-Cadahía R. (2006). Estudio informativo. Autovía Ruta de la Plata (A-66) Huelva. Euroestudios ETT, S.A. Dirección General de Carreteras del Ministerio de Fomento. Sevilla. 40 pp.
- Moreno C. (1993). Postvolcanic Paleozoic of the Iberian Pyrite Belt: an example of basin morphologic control on sediment distribution in a turbiditic basin. *Journal of Sedimentary Petrology*, 63, 1118-1128.
- Moreno C., Capitán M. A., Doyle M., Nieto J. M., Ruiz F. y Sáez R. (2003). Edad mínima del gossan de Las Cruces: implicaciones sobre la edad de inicio de los ecosistemas extremos en la Faja Pirítica Ibérica. *Geogaceta*, 33, 67-70.
- Moreno C. y González F. (2004). Dominios de la zona Sudportuguesa. En: J.A. Vera. *Geología de España*. SGE-IGME, Madrid, 890 pp.
- Moses C. O., Nordstrom D. K., Herman J. S. y Mills A. L. (1987). Aqueous pyrite oxidation by dissolved oxygen and by ferric iron. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51(6), 1561-1571.

- Moses C. O. y Herman J. S. (1991). Pyrite oxidation at circumneutral pH. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55(2), 471-482.
- Murr L. E. (1980). Theory and practice of copper sulphide leaching in dumps and in-situ. *Minerals Science Engineering*, 12(3), 121-189.
- Naicker K., Cukrowska E. y McCarthy T. S. (2003). Acid mine drainage arising from gold mining activity in Johannesburg, South Africa and environs. *Environmental Pollution*, 122, 29-40.
- Nelson D. C. y Castenholz R. W. (1981). Organic nutrition of *Beggiotoa* sp. *Journal of Bacteriology*, 147(1), 236-247.
- Nelson C. H. y Lamothe P. J. (1993). Heavy-Metal Anomalies in the Tinto and Odiel River and Estuary System, Spain. *Estuaries*, 16(3A), 496-511.
- Nierboer E. y Thomansen Y. (1995). The Second International Symposium on Speciation of Elements in Toxicology. *Analyst*, 120(30N).
- Nieto J. M., Nocete F. y Saez R. (2001). Primeros indicios del drenaje ácido y la contaminación por metales en la cuenca del río Odiel. *Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía*, 24A, 109-110.
- Nieto J. M., Sarmiento A. M., Olías M., Cánovas C. R., Riba I., Kalman J. y Delvalls T. A. (2007). Acid mine drainage pollution in the Tinto and Odiel rivers (Iberian Pyrite Belt, SW Spain) and bioavailability of the transported metals to the Huelva estuary. *Environmental International*, En prensa.
- Nimick D. A., Moore J. N., Dalby C. E. y Savka M. W. (1998). The fate of geothermal arsenic in the Madison and Missouri Rivers, Montana and Wyoming. *Water Resources Research*, 34(11), 3051-3067.
- Nimick D. A., Gammons C. H., Cleasby T. E., Madison J. P., Skaar D. y Brick C. M. (2003). Diel cycles in dissolved metal concentrations in streams: Occurrence and possible causes. *Water Resources Research*, 39(9). Art. No. 1247.
- Nimick D. A., Cleasby T. E. y McCleskey R. B. (2005a). Seasonality of diel cycles of dissolved trace-metal concentration in a Rocky Mountain stream. *Environmental Geology*, 47, 603-614.
- Nimick D. A., Cleasby T. E. y McCleskey R. B. (2005b). Seasonality of diel cycles of dissolved trace-metal concentrations in a Rocky Mountain stream. *Environmental Geology*, 47(5), 603-614.
- Nocete F. y Linares J. A. (1999). Las primeras sociedades mineras en Huelva Alosno. En: *Historia de la provincia de Huelva*, Cap. 4, 50-64.
- Nocete F., Álex E., Nieto J. M., Sáez R. y Bayona M. R. (2005a). An archaeological approach to regional environmental pollution in the south-western Iberian Peninsula related to

- Third millennium BC mining and metallurgy. *Journal of Archaeological Science*, 32, 1566-1576.
- Nocete F., Saez R., Nieto J. M., Cruz-Aunon R., Cabrero R., Alex E. y Bayona M. R. (2005b). Circulation of silicified oolitic limestone blades in South-Iberia (Spain and Portugal) during the third millennium B.C.: an expression of a core/periphery framework. *Journal of Anthropological Archaeology*, 24(1), 62-81.
- Nordstrom D. K. (1982). The effect of sulfate on aluminum concentrations in natural waters: some stability relations in the system Al_2O_3 - SO_3 - H_2O at 298 K. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46(4), 681-692.
- Nordstrom D. K. y Southam G. (1997). Geomicrobiology of sulfide mineral oxidation. En: *Geomicrobiology: Interactions between Microbes and Minerals*, Vol. 35, 361-390.
- Nordstrom D. K. y Wilde F. D. (1998). Reduction-oxidation potential (electrode method). En: *Field measurements*, Vol. Book 9, chap. A6, U.S. Geological Survey Techniques of Water-Resources Investigations. 20 pp.
- Nordstrom D.K. y Alpers C.N. (1999). Geochemistry of acid mine waters. En: *The environmental geochemistry of mine waters*. *Rev econ geol.*, 6A, 133-160.
- Nordstrom D. K. (2000). Advances in the hydrogeochemistry and microbiology of acid mine waters. *International Geology Review*, 42(6), 499-515.
- Nordstrom D. K. (2002). Worldwide occurrences of arsenic in ground water. *Science*, 296, 2143-2145.
- Ohfuji H. y Richard D. (2005). Experimental syntheses of frambooids. A review. *Earth Science Reviews*, 71, 147-170.
- Olías M., Nieto J. M., Sarmiento A. M., Cerón J. C. y Cánovas C. R. (2004). Seasonal water quality variations in a river affected by acid mine drainage: The Odiel river (south west Spain). *Science of the Total Environment*, 333, 267-281.
- Olías M., Cánovas C., Nieto J. M. y Sarmiento A. M. (2006). Evaluation of the dissolved contaminant load transported by the Tinto and Odiel rivers (South West Spain). *Applied Geochemistry*, 21, 1733-1749.
- Oliveira J. T. (1983). The marine Carboniferous of South Portugal: a stratigraphic and sedimentological approach. *Mem Serv Geol Port*, 29, 3-37.
- Oliveira V., Sarmiento A. M., Gómez-Ariza J. L., Nieto J. M. y Sánchez-Rodas D. (2006). New preservation method for inorganic arsenic speciation in acid mine drainage samples. *Talanta*, 69, 1182-1189.
- Palanques A., Diaz J. I. y Farran M. (1995). Contamination of heavy metals in the suspended and surface sediment of the Gulf of Cadiz (Spain): The role of sources, currents, pathways and sinks. *Oceanologica Acta*, 18(4), 469-477.

- Parkhurst D. L. y Appelo C. A. J. (1999). User's guide to PHREEQC - A computer program for speciation, reactionpath, 1D-transport, and inverse geochemical calculations. *U.S. Geological Survey, Water-Resources Investigations Report 99-4259*, 312.
- Parro V., Moreno-Paz M., Bastolla U., Briones C., Garcia M. y Fernandez-Remolar D. (2004). The Iron oxidizing bacterium *Leptospirillum ferrooxidans* as a model for biomarker search on Mars. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(11), A806-A806.
- Pauwels H., Tercier Waeber M. y Arenas M. (2002). Chemical characteristics of groundwater around two massive sulphide deposits in an area of previous mining contamination, Iberian Pyrite Belt, Spain. *Journal of Geochemical Exploration*, 75, 17-41.
- Peretyazhko T., Cappellen P. V., Meile C., Coquery M., Musso M., Regnier P. y Charlet L. (2005). Biogeochemistry of Major Redox Elements and Mercury in a Tropical Reservoir Lake (Petit Saut, French Guiana). *Aquatic Geochemistry*, 11, 33-55.
- Pérez Macías J. A. (1996). Metalurgia extractiva prerromana en Huelva. Servicio de publicaciones de la Universidad de Huelva.
- Pinedo Vara I. (1963). Piritas de Huelva. Su historia, minería y aprovechamiento. Summa. Madrid, Spain. 1003 pp.
- Plumlee G. S., Smith K. S., Montour M. R., Ficklin W. H. y Mosier E. L. (1999). Geologic controls on the composition of natural waters and mine waters draining diverse mineral-deposit tipos. En: *Reviews in economic geology*, Vol. 6B. The environmental geochemistry of mineral deposits, Society of Economic Geologists, INC. Ed. Filipek, L. H. y Plumlee, G. S., 373-432.
- Polmer I. J. (1998). Metallurgy of the elements, en *Chemistry of Arsenic, Antimony, Bismuth*. Norman, N. C., Chapman y Hall, London, 39-63.
- Preint A. y Mull R. (1998). Oxygen as a limiting factor por pyrite weathering in the Overburder of open pit lignite areas. En: *Acidic mining lakes*, Springer. Ed. Geller, W., Klapper, H. y Salomons, W., 237-250.
- Querol X., Alastuey A., De la Rosa J., Sanchez de la Campa A., Plana F. y Ruiz C. R. (2002). Source apportionment analysis of atmospheric particulates in an industrialised urban site in southwestern Spain. *Atmospheric Environment*, 36, 3113-3125.
- Quesada C., Fonseca P.E., Munhá J., Oliveira J.T. y Ribeiro A. (1994). The Beja-Acebuches Ophiolite (Southern Iberia Variscan Fol. Belt): Geological characterization and geodynamic significance. *Boletín Geológico y Minero*, 105, 3-49.
- RD-140/2003 del 7 de febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano. En: *BOE*, Vol. 45, 7228-7245.
- Rassmunsem R. E. y Menzel D. B. (1997). Variation in arsenic-induced sister chromatid exchange in human lymphocytes and lymphoblastoids cell lines. *Mutation Research*, 386, 299-306.

- Rauret G., Rubio R. y López-Sánchez J. F. (1989). Optimization of Tessier procedure for metal solid speciation in river-sediments. *International Environmental Analytical Chemistry*, 36, 69-83.
- Rauret G., López-Sánchez J. F., Sahuquillo A., Rubio R., Davidson C. I., Ure A. y Quevauviller P. (1999). Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials. *Journal of Environmental Monitoring*, 1, 54-61.
- Raven K. P., A. J. y Loeppert R. H. (1998). Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrate: kinetics, equilibrium, and adsorption envelopes. *Environmental Science and Technology*, 32, 344-349.
- Redman A. D., Macalady D. L. y Ahmann D. (2002). Natural organic matter affects arsenic speciation and sorption onto hematite. *Environmental Science and Technology*, 36, 2889-2896.
- Regenspurg S., Brand A. y Peiffer S. (2004). Formation and stability of schwertmannite in acidic mining lakes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(6), 1185-1197.
- Riba I., Garcia-Luque E., Blasco J. y Delvalls T. A. (2003). Bioavailability of heavy metals bound to estuarine sediments as a function of pH and salinity values. *Chemical Speciation and Bioavailability*, 15(4), 101-114.
- Riba I., Casado-Martinez C., Forja J. M. y DelValls A. (2004a). Sediment quality in the Atlantic coast of Spain. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 23(2), 271-282.
- Riba I., Del Valls T. A., Forja J. M. y Gomez-Parra A. (2004b). The influence of pH and salinity on the toxicity of heavy metals in sediment to the estuarine clam *Ruditapes philippinarum*. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 23(5), 1100-1107.
- Riba I., Blasco J., Jimenez-Tenorio N., de Canales M. L. G. y DelValls T. A. (2005a). Heavy metal bioavailability and effects: II. Histopathology-bioaccumulation relationships caused by mining activities in the Gulf of Cadiz (SW, Spain). *Chemosphere*, 58(5), 671-682.
- Riba I., Blasco J., Jimenez-Tenorio N. y DelValls T. A. (2005b). Heavy metal bioavailability and effects: I. Bioaccumulation caused by mining activities in the Gulf of Cadiz (SW, Spain). *Chemosphere*, 58(5), 659-669.
- Rimstidt J. D. y Newcomb W. D. (1993). Measurement and analysis of rate data: the rate of reaction of ferric iron with pyrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57, 1919-1934.
- Rimstidt J. D., Chermak J. A. y Gagen P. M. (1994). Rates of galena, sphalerite, chalcopyrite and arsenopyrite with Fe(III) in acidic solutions. En: *Environmental Geochemistry of Sulfide Oxidation*, American Chemical Society. Ed. Alpers, C. N. y Blowes, D. W., 2-13.
- Rimstidt J. D. y Vaughan D. J. (2003). Pyrite oxidation: A state-of-the-art assessment of the reaction mechanism. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(5), 873-880.

- Rivera-Duarte I. y Flegal A. R. (1997). Pore water silver concentration gradient and benthic fluxes from contaminated sediments of San Francisco Bay, California, USA. *Marine Chemistry*, 56, 15-26.
- Rodier J. (1996). *L'analyse de l'eau*. Ed. Dunod, 8. Paris.
- Romero A., González I. y Galán E. (2006). Estimation of potential pollution of waste mining dumps at Peña del Hierro (Pyrite Belt, SW Spain) as a base for future mitigation actions. *Applied Geochemistry*, 21, 1093-1108.
- Roussel C., Bril H. y Fernandez A. (2000). Arsenic speciation: involvement in evaluation of environmental impact caused by mine wastes. *Journal of Environmental Quality*, 29, 182-188.
- Ruiz M. J., Carrasco R., Pérez R., Sarmiento A. M. y Nieto J. M. (2003a). Calibración de un estándar natural para el análisis de muestras de drenaje ácido de minas (AMD) mediante UN-ICP-OES. En: *Proceedings IV Iberian Geochemical Meeting*. 414-416. Coimbra, Portugal.
- Ruiz M. J., Carrasco R., Pérez R., Sarmiento A. M. y Nieto J. M. (2003b). Optimización del análisis de elementos mayores y traza mediante UN-ICP-OES en muestras de drenaje ácido de mina. En: *Proceedings IV Iberian Geochemical Meeting*. 402-404. Coimbra, Portugal.
- Rust G. W. (1935). Colloidal primary copper ores at Cornwall Mines, Missouri. *Journal of Geology*, 43, 398-426.
- Rustad J. R. y Felmy A. R. (2005). The influence of edge sites on the development of surface charge on goethite nanoparticles: A molecular dynamics investigation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(6), 1405-1411.
- Sáez R., Almodovar G. R. y Pascual E. (1996). Geological constraints on the massive sulphide genesis in the Iberian Pyrite Belt. *Ore Geology Reviews*, 11, 429-451.
- Sáez R. y Moreno C. (1997). Geology of the Puebla de Guzmán Anticlinorium. En: F. Barriga y D. Carvalho, Eds. *Geology and VMS Deposits of the Iberian Pyrite Belt*. Soc. Econ. Geol., Guidebook Series, Littleton (Colorado), 27, 131-136.
- Sáez R., Pascual E, Toscazo M. y Almodovar G. R. (1999). The Iberian type of volcano-sedimentary massive sulphide deposits. *Mineralium Deposita*, 34, 549-570.
- Sáez R., Nocete F., Nieto J. M., Capitán M. A. y Rovira S. (2003). The extractive metallurgy of copper from Cabezo Juré, Huelva, Spain: Chemical and mineralogical study of slags dates to the third millenium B.C. *The Canadian Mineralogist*, 41, 627-638.
- Said R. (1993). *The River Nile geology, hydrology and utilization*. Elsevier Science, L., Oxford (UK).
- Sainz A. (1999). *Estudio de la Contaminación Química de Origen Minero en el Río Odiel*. Tesis Doctoral. Universidad de Córdoba.

- Sainz A., Grande J. A., De la Torre M. L. y Lopez N. (2000). Influencia de la fracción granulométrica de corte en los contenidos de metales pesados de los sedimentos del curso principal del río Odiel. *Hidropres*, 26, 44-49.
- Sainz A., Grande J. A., de la Torre M. L. y Sanchez-Rodas D. (2002). Characterisation of sequential leachate discharges of mining waste rock dumps in the Tinto and Odiel rivers. *Journal of Environmental Management*, 64, 345-353.
- Sainz A., Grande J. A. y De la Torre M. L. (2003a). Analysis of the impact of local corrective measures on the input of contaminants from the Odiel River to the Ria of Huelva (Spain). *Water Air and Soil Pollution*, 144(1), 375-389.
- Sainz A., Grande J. A. y de la Torre M. L. (2003b). Odiel River, acid mine drainage and current characterisation by means of univariate analysis. *Environment International*, 29, 51-59.
- Sainz A., Grande J. A. y de la Torre M. L. (2004). Characterisation of heavy metal discharge into the Ria of Huelva. *Environment International*, 30, 557-566.
- Sainz A., Grande J. A. y De la Torre M. L. (2005). Application of a systemic approach to the study of pollution of the Tinto and Odiel rivers (Spain). *Environmental Monitoring and Assessment*, 102(1-3), 435-445.
- Salkield L. U. (1987). A technical history of the Río Tinto mines: some notes on exploitation from pre-Phoenician times to the 1950s. The Institution of Mining and Metallurgy. 114 pp.
- Salminen R. (2005). Geochemical Atlas of Europe. Geological Survey of Finland.
- Sánchez-España J., López Pamo E., Santofimia E., O. A., Reyes J. y Baretino D. (2005a). Acid mine drainage in the Iberian Pyrite Belt (Odiel river watershed, Huelva, SW Spain): Geochemistry, mineralogy and environmental implications. *Applied Geochemistry*, 20, 1320-1356.
- Sánchez-España J., López Pamo E., Santofimia E., Reyes J. y Martín Rubí J. A. (2005b). The natural attenuation of two acidic effluents in Tharsis and La Zarza Perrunal mines (Iberian Pyrite Belt, Huelva, Spain). *Environmental Geology*, 49, 253-266.
- Sánchez-España J., López-Pamo E., Santofimia E., Reyes J. y Martín-Rubí J. A. (2006a). The impact of acid mine drainage on the water quality of the Odiel River (Huelva, Spain): Evolution of precipitate mineralogy and aqueous geochemistry along the Concepción-Tintillo segment. *Water, air and soil pollution*, 173, 121-149.
- Sánchez-España J., López-Pamo E., Santofimia E., Reyes J. y Martín-Rubí J. A. (2006b). The removal of dissolved metals by hidroxysulphate precipitates during oxidation and neutrallization of acid mine waters, Iberian Pyrite Belt. *Aquatic Geochemistry*, 12, 269-298.

- Sánchez-España J., Lopez Pamo E. y Santofimia Pastor E. (2007). The oxidation of ferrous iron in acidic mine effluents from the Iberian Pyrite Belt (Odiel Basin, Huelva, Spain): Field and laboratory rates. *Journal of Geochemical Exploration*, 92, 120-132.
- Sánchez-Rodas D. (1997). Especiación de arsénico mediante acoplamiento de cromatografía líquida y espectrometrías atómica y molecular. Universidad de Huelva. 208 pp.
- Sánchez-Rodas D., Gómez-Ariza J. L., Giráldez I., Velasco A. y Morales E. (2005). Arsenic speciation in river and estuarine waters from southwest Spain. *Science of the Total Environment*, 345, 207-217.
- Sánchez-Rodas D., Oliveira V., Sarmiento A. M., Gómez-Ariza J. L. y Nieto J. M. (2006). Preservation procedures for arsenic speciation in a stream affected by acid mine drainage in southwestern Spain. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 384, 1594-1599.
- Sand W., Gehrke T., Jozsa P. G. y Schippers A. (2001). Biochemistry of bacterial leaching-direct vs. indirect bioleaching. *Hydrometallurgy*, 59, 159-175.
- Santos Bermejo J. C., Beltran R. y Gomez Ariza J. L. (2003). Spatial variations of heavy metals contamination in sediments from Odiel river (Southwest Spain). *Environment International*, 29(1), 69-77.
- Sarmiento A. M. y Nieto J. M. (2003). Estudio preliminar de la carga de contaminantes transportada por el río Odiel. *Geogaceta*, 34, 207-210.
- Sarmiento A. M., Nieto J. M. y Olías M. (2004a). The contaminant load transported by the river Odiel to the Gulf of Cádiz (SW Spain). *Applied Earth Science*, 113(2), 117-122.
- Sarmiento A. M., Casiot C., Nieto J. M., Elbaz-Poulichet F. y Olías M. (2004b). Variación estacional en la especiación y movilidad de Fe y As en aguas afectadas por drenaje ácidos de mina en la cuenca del río Odiel (Huelva). *Geogaceta*, 37, 115-118.
- Sarmiento A. M., Sanchez-Rodas D. O., V., Nieto J. M. y Gómez-Ariza J. L. (2005a). Fiel methodology for the stabilization of arsenic species in AMD. En: 9th International mine water association congress, Dpto. Explotación y Prospección de Minas. Ed. Loredó, J. y Pendás, F., 569-573.
- Sarmiento A. M., Nieto J. M. y Olías M. (2005b). Distribución espacial de la contaminación por AMD en la cuenca del río Odiel. En: VI Simposio del agua en Andalucía, Vol. 2, 2. Instituto Geológico y Minero de España. Ed. López-Geta, J. A., Rubio Campos, J. C. y Martín-Machuca, M., 1287-1297.
- Sarmiento A. M., Nieto J. M., Olías M. y Cánovas C. (2005c). Environmental impact of mining activities in the Odiel river basin (SW Spain). En: 9th International mine water congress, Dpto. Explotación y Prospección de Minas. Ed. Loredó, J. y Pendás, F., 89-94.
- Sarmiento A. M., Nieto J. M., Olías M. y Cánovas C. R. (2005d). Acid mine drainage processes in the watershed of the Odiel river (SW Spain). En: *Processing and Disposal of Mineral Industry Wastes'05*. June, 13-15, Falmouth, UK.

- Sarmiento A. M., Olías M. y Nieto J. M. (2005e). Aplicación del Análisis de Componentes Principales al estudio de la contaminación por AMD en la cuenca del río Odiel. En: VI Simposio del Agua en Andalucía, Vol. 2, 2. Instituto Geológico y Minero de España. Ed. López-Geta, J. A., Rubio Campos, J. C. y Martin-Machuca, M., 1299-1308.
- Sarmiento A. M., Casiot C., Nieto J. M., Elbaz-Poulichet F. y Olías M. (2005f). Arsenic speciation and mobility in the Odiel River (Huelva, Spain). En: *6th Iberian and 3rd Iberoamerican Congress of Environmental Contamination and Toxicology*. September, 25-28, Cádiz, Spain.
- Sarmiento A. M., Olías M., Nieto J. M. y Cánovas C. R. (2005g). Características físico-químicas en dos embalses de la cuenca del río Odiel afectados por drenaje ácido de mina (AMD). En: VI Simposio del Agua en Andalucía, Vol. 2, 2. Instituto Geológico y Minero de España. Ed. Lopez-Geta, J. A., Rubio Campos, J. C. y Martin-Machuca, M., 1343-1351.
- Sarmiento A. M., Olías M., Nieto J. M. y Cánovas C. R. (2005h). Natural attenuation processes in two reservoirs receiving AMD in the Odiel basin (SW Spain). En: *Processing and Disposal of Mineral Industry Wastes '05*. June, 13-15, Falmouth, UK.
- Sarmiento A. M., Nieto J. M., Olías M. y Cánovas C. R. (2006). Pollution of a river basin impacted by acid mine drainage in the Iberian Pyrite Belt (SW Spain). En: *7th International Conference on Acid Rock Drainage*. Barnhisel, R. I. American Society of Mining and Reclamation. 1850-1862. March, 26-30, St. Louis, Missouri, USA.
- Sarmiento A. M., Oliveira V., Gómez-Ariza J. L., Nieto J. M. y Sánchez-Rodas D. (2007). Diel cycles of arsenic speciation due to photooxidation in acid mine drainage from the Iberian Pyrite Belt (SW Spain). *Chemosphere*, 66, 677-683.
- Savage K. S., Bird D. K. y O'Day P. A. (2005). Arsenic speciation in synthetic jarosite. *Chemical Geology*, 215, 473-498.
- Schemel L. E., Kimball B. A. y Bencala K. E. (2000). Colloid formation and metal transport through two mixing zones affected by mine drainage near Silverton, Colorado. *Applied Geochemistry*, 15, 1003-1018.
- Schermerhorn L. J. G. (1971). An outline stratigraphy of the Iberian Pyrite Belt. *Boletín Geológico y Minero*, 82, 139-368.
- Schroth A. W. y Parnell J. R. A. (2005). Trace metal retention through the schwertmannite to goethite transformation as observed in a field setting, Alta Mine, MT. *Applied Geochemistry*, 20, 907-917.
- Sheoran A. S. y Sheoran V. (2005). Heavy metal removal mechanism of acid mine drainage in wetlands: A critical review. *Minerals Engineering*, 19, 105-116.
- Sherman D. M. (2005). Electronic structures of iron(III) and manganese(IV) (hydr)oxide minerals: Thermodynamics of photochemical reductive dissolution in aquatic environments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69, 3249-3255.

- Singer P. C. y Stumm W. (1970). Acidic mine drainage: the rate determining step. *Science*, 167, 1121-1123.
- Singh A. K., Hasnain S. I. y Banerjee D. K. (1999). Grain size and geochemical partitioning of heavy metals in sediments of the Damodar Rier a tributary of the lower Ganga, India. *Environmental Geology*, 39, 90-98.
- Skoog D. A. y Leary J. J. (1995). Análisis instrumental. McGraw-Hill. 935 pp.
- Smedley P. L. y Kinniburgh D. G. (2002). A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*, 17, 517-568.
- Smith A. M. L., Dubbin W. E., Wright K. y Hudson-Edwards K. A. (2006a). Dissolution of lead - and lead - arsenic - jarosites at pH 2 and 8 and 20 °C: Insights from batch experiments. *Chemical Geology*, 229, 344-361.
- Smith A. M. L., Hudson-Edwards K. A., Dubbin W. E. y Wright K. (2006b). Dissolution of jarosite [KFe₃(SO₄)₂(OH)₆] at pH 2 and 8: Insights from batch experiments and computational modelling. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(3), 608-621.
- Smith K. S. (1999). Metal sorption on mineral surfaces: an overview with examples relating to mineral deposits. En: *The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits. Reviews in Economic Geology*, Vol. 6A, Ed. Plumlee, G. S. y Logsdon, M. J., 161-182.
- Söhnel O. y Garside J. (1992). *Precipitation: Basic Principles and Industrial Applications*. Butterworth-Heinemann, Oxford.
- Souza-Egipsy V., Ormo J., Bowen B. B., Chan M. A. y Komatsu G. (2006). Ultrastructural study of iron oxide precipitates: Implications for the search for biosignatures in the Meridiani hematite concretions, Mars. *Astrobiology*, 6(4), 527-545.
- Sracek O., Choquette M., Gélinas P., Lefebvre R. y Nicholson R. V. (2004). Geochemical characterization of acid mine drainage from a waste rock pile, Mine Doyon, Québec, Canada. *Journal of Contaminant Hydrology*, 69, 45-71.
- Starkey R. L. (1945). Transformations of iron by bacterial in water. *Journal of the American Water Works Association*, 37(10), 963-984.
- Strauss G. K. (1970). Sobre la geología de la provincia piritífera del suroeste de la Península Ibérica y de sus yacimientos, en especial sobre la mina de piritita de Lousal (Portugal). *Mem. Inst. Geol. Esp.* 77, 266 pp.
- Strauss G.K., Madel J., y Fdez Alonso, F. (1977). Exploration practice for strata-bound volcanogenic sulphide deposits in the Spanish-Portuguese Pyrite Belt: Geology, geophysics and geochemistry. En: D.D. Klemm and H.J. Shneider (eds.), *Time- and Strata-Bound Ore Deposits*, Springer-Verlag.
- Strömberg B. y Banwart S. A. (1994). Kinetic modelling of geochemical processes at the Aitik mining waste rock site in northern Sweden. *Applied Geochemistry*, 9, 583-595.

- Stumm W. y Morgan J. (1996). *Aquatic Chemistry. Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*. Environmental Science and Technology. New York. 1022 pp.
- Sullivan A. B., Drever J. I. y McKnight D. M. (1998). Diel variation in element concentrations, Peru Creek, Summit County, Colorado. *Journal of Geochemical Exploration*, 64, 141-145.
- Sullivan A. B. y Drever J. I. (2001). Spatiotemporal variability in stream chemistry in a high-elevation catchment affected by mine drainage. *Journal of Hydrology*, 252, 237-250.
- Sweeney R. E. y Kaplan I. R. (1973). Pyrite framboid formation: Laboratory synthesis and marine sediments. *Economic Geology*, 68, 618-634.
- Tam N. F. Y. y Wong Y. S. (1994). Nutrient and heavy metal retention in mangrove sediments receiving wastewater. *Water Science and Technology*, 29, 193-199.
- Tate C. M., Broshears R. E. y McKnight D. M. (1995). Phosphate dynamics in an acidic mountain stream: interactions involving algal uptake, sorption of iron oxide, and photoreduction. *Limnology and Oceanography*, 40, 939-946.
- Taylor B. E., Wheeler M. C. y Nordstrom D. K. (1984). Stable isotope geochemistry of acid mine drainage: Experimental oxidation of pyrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48, 2669-2678.
- Tessier A., Campbell P. G. C. y Bisson M. (1979). Secuencial extraction for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, 51, 844-851.
- Thorntwaite C.W. y Hare K.F. (1955). La clasificación climatológica en dasonomía. *Unasylva*, Vol. 9, No. 2.
- Tomas X., Obiols J., Peiro L. y Ribera L. (1983). Pollution by Heavy-Metals in the Waters of the Huelva Estuary - Analysis of Results. *Afinidad*, 40(386), 305-309.
- Tributsch H. y Bennett J. C. (1981). Semiconductor electrochemical aspects of bacterial leaching: II. Survey of rate controlling metal sulfide properties. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 31, 627-635.
- Tyler G., Carrasco R., Nieto J. M., Perez R., Ruiz M. J. y Sarmiento A. M. (2004a). Optimization of mayor and trace element determination on Acid Mine Drainage samples by Ultrasonic Nebulizer-ICP-OES (USN-ICP-OES). En: *Pittcon 2004 Conference*. CD-ROM. Abst. # 9000-1000. March, 7-12, Chicago, USA.
- Tyler G., Dubuisson C., Ruiz M.J., Carrasco R., Sanchez-Rodas D., Pérez R., Sarmiento A.M. y Nieto J.M. (2004b). Optimization of major and trace element determination in acid mine drainage water samples by USN-ICP-OES. En: *CETAC Technologies Application Notes "U-5000AT + Available from:*
<http://www.cetac.com/anotes/appnotespdf/U5000_MineDrainagePoster.pdf>
- Ure A. M., Quevauviller P. H., Muntau H. y Griepink B. (1993). Speciation heavy metals in soils and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction

- techniques undertaken under the auspices of the BCR of the commission of the European Communities. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 51, 135-151.
- Usero-García J., Morillo-Aguado J. y García-Manarillo I. (2000). Contaminación metálica y toxicidad en los sedimentos de los ríos Tinto y Odiel. Escuela Superior de Ingenieros. Dpto. Ingeniería química y ambiental. Junta de Andalucía, C. d. M. A., Sevilla. 104 pp.
- Vahter M. (1999). Variation in human metabolism of arsenic, en Arsenic exposure and health effects. Elsevier. W.R., C., Amsterdam.
- van Geen A., Boyle E. A. y Rosener P. (1988). Entrainment of trace metal-enriched Atlantic-shelf water in the inflow to the Mediterranean Sea. *Nature*, 331, 423-426.
- van Geen A. y Boyle E. A. (1990). Variability of trace metal fluxes through the Strait of Gibraltar. *Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol*, 89, 65-79.
- van Geen A., Boyle E. A. y Moore W. S. (1991). Trace metal enrichments in the waters of the Gulf of Cadiz. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55, 2173-2191.
- van Geen A., Adkins J. F., Boyle E. A., Nelson C. H. y Palanques A. (1997). A 120 year record of widespread contamination of the Iberian pyrite belt. *Geology*, 25, 291-284.
- van Geen A., Takesue R. y Chase Z. (1999). Acid mine tailings in southern Spain. *Science of the Total Environment*, 242(1-3), 221-229.
- Velasco F., Alvaro A., Suarez S., Herrero J. M. y Yusta I. (2005). Mapping Fe-bearing hydrated sulphate minerals with short wave infrared (SWIR) spectral analysis at San Miguel mine environment, Iberian Pyrite Belt (SW Spain). *Journal of Geochemical Exploration*, 87, 45-72.
- Vera J.A. (2004). Geología de España. SGE-IGME, Madrid, 890 pp.
- Verb R. G. y Vis M. L. (2001). Macroalgal communities from an acid mine drainage impacted watershed. *Aquatic Botany*, 71(2), 93-107.
- Viana Rodríguez M. (2003). Niveles, composición y origen del material particulado atmosférico en los sectores Norte y Este de la Península Ibérica y Canarias. Tesis inédita Universidad de Barcelona.
- Vink B. W. (1996). Stability relations of antimony and arsenic compounds in the light of revised and extended Eh-pH diagrams. *Chemical Geology*, 130, 21-30.
- Viollier E., Inglett P. W., Hunter K., Roychoudhury A. N. y Van Cappellen P. (2000). The ferrozine method revisited: Fe(II)/Fe(III) determination in natural waters. *Applied Geochemistry*, 15, 785-790.
- WHO (2004). Guidelines for drinking water quality. Volume 1: Recommendations, 3rd ed. World Health Organization. Geneva, Switzerland.
- WHO (2001). Environmental Health Criteria 224: Arsenic compounds. World Health Organization. Geneva, Switzerland.

- Walker F. P., Schreiber M. E. y Rimstidt J. D. (2006). Kinetics of arsenopyrite oxidative dissolution by oxygen. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70, 1668-1676.
- Walker K. F. y Likens G. E. (1975). Meromixis and a reconsidered typology of lake circulation patterns. *Verhandlungen Internationale Vereinigung fur Limnologie*, 19, 442-458.
- Wang H., Bigham J. M. y Tuovinen O. H. (2006). Formation of schwertmannite and its transformation to jarosite in the presence of acidophilic iron-oxidizing microorganisms. *Materials Science and Engineering: C*, 26(4), 588-592.
- Warneck P. (1998). Chemistry of the natural atmosphere. International Geophysics Series. Wiley & Sons. 41, 757 pp.
- Warnken K. W., Gill G. A., Griffin L. L. y Santschi H. P. (2001). Sediment-water exchange of Mn, Fe, Ni and Zn in Galveston Bay, Texas. *Marine Chemistry*, 73, 215-231.
- Webster J. G., Swedlund P. J. y Webster K. S. (1998). Trace metal adsorption onto an acid mine drainage iron(II) oxyhydroxysulfate. *Environmental Science and Technology*, 32, 1361-1368.
- Wen L. S., Santschi P., Gill G. y Paternostro C. (1999). Estuarine trace metal distributions in Galveston Bay: importance of colloidal form in speciation of dissolved phase. *Marine Chemistry*, 63, 185-212.
- Wetzel D. B. (1983). Limnology. Daunders College Publishing. Fort Worth, Texas. 767 pp.
- Wieder R. K. (1994). Diel Changes in Iron(III) Iron(II) in Effluent from Constructed Acid-Mine Drainage Treatment Wetlands. *Journal of Environmental Quality*, 23(4), 730-738.
- Wiertz J. V., Mateo M. y Escobar B. (2006). Mechanism of pyrite catalysis of As(III) oxidation in bioleaching solutions at 30 °C and 70 °C. *Hydrometallurgy*, 88, 35-39.
- Wilkin R. T. y Barnes H. L. (1977). Formation processes of framboidal pyrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61, 323-339.
- Wilkin R. T., Barnes H. L. y Brantley S. L. (1996). The size distribution of framboidal pyrite in modern sediments: An indicator of redox conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60, 3897-3912.
- Williamson M. A. y Rimstidt J. D. (1994). The kinetics and electrochemical rate-determining step of aqueous pyrite oxidation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(24), 5443-5454.
- Wolthers M., Charlet L., Van Der Weijden C., Van Der Linde P. R. y Rickard D. (2005). Arsenic mobility in the ambient sulfidic environment: Sorption of arsenic (V) and arsenic (III) onto disordered mackinawite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(14), 3483-3492.
- Woodcock A. H. (1972). Smaller salt particles in oceanic air and bubble behaviour in the sea. *Journal of Geophysical Research*, 77, 362-371.

- Woulds C. y Ngwenya B. T. (2004). Geochemical processes governing the performance of a constructed wetland treating acid mine drainage, Central Scotland. *Applied Geochemistry*, 19, 1773-1783.
- Yan X. P., Kerrich R. y Hendry M. J. (2000). Distribution of arsenic(III), arsenic(V) and total inorganic arsenic in pore-waters from a thick till and clay-rich aquitard sequence, Saskatchewan, Canada. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64, 2637-2648.
- Yarzabal A., Duquesne K. y Bonnefoy V. (2003). Rusticyanin gene expression of *Acidithiobacillus ferrooxidans* ATCC 33020 in sulfur and in ferrous iron media. *Hydrometallurgy*, 71, 107-114.
- Young L. B. y Harvey H. H. (1992). The relative importance of manganese and iron oxides and organic matter in the sorption of trace metals by surficial lake sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56, 1175-1186.
- Younger P. L., Banwart S. A. y Hedin R. S. (2002). Mine water. Hidrology, Pollution, Remediation. Environmental Pollution. Kluwer Academic Publishers. Dordrecht. Vol. 5, 442 pp.
- Younger P. L., Coulton R. H. y Froggatt E. C. (2005). The contribution of science to risk-based decision-making: lessons from the development of full-scale treatment measures for acidic mine water at Wheal Jane, UK. *Science of the Total Environment*, 338, 137-154.
- Yu J. Y., Heo B., Choi I. K., Cho J. P. y Chang H. W. (1999). Apparent solubilities of schwertmannite and ferrihydrite in natural stream waters polluted by mine drainage. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(19/20), 3407-3416.
- Yu J. Y. y Heo B. (2001). Dilution and removal of dissolved metals from acid mine drainage along Imgok Creek, Korea. *Applied Geochemistry*, 16, 1041-1053.
- Yunmei Y., Yongxuan Z., Williams-Jones A. E., Zhenmin G. y Dexian L. (2004). A kinetic study of the oxidation of arsenopyrite in acidic solutions: implications for the environment. *Applied Geochemistry*, 19(3), 435-444.
- Zabowski D., Henry C. L., Zheng Z. y Zhang X. (2001). Mining impacts on trace metal content of water, soil, and stream sediments in the Hei river basin, China. *Water, air and soil pollution*, 131, 261-273.
- Zanker H., Moll H., Richter W., Brendler V., Hennih C., Reich T., Kluge A. y Huttin G. (2002). The colloid chemistry of acid rock drainage solution from an abandoned Zn-Pb-Ag mine. *Applied Geochemistry*, 17, 633-648.
- Zhang J., Huang W. W. y Martin J. M. (1988). Trace metal distribution in Huanghe (Yellow river). *Estuarine Coastal and Shelf Science*, 26, 499-516.